



Réalisation et étude de dépôts composites multi-échelle élaborés par projection plasma pour applications tribologiques à hautes températures

Alice Ravaux

► To cite this version:

Alice Ravaux. Réalisation et étude de dépôts composites multi-échelle élaborés par projection plasma pour applications tribologiques à hautes températures. Matériaux. Université de Limoges, 2014. Français. NNT : 2014LIMO0077 . tel-01290142

HAL Id: tel-01290142

<https://theses.hal.science/tel-01290142>

Submitted on 17 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE N°522

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (UMR 7315)

Thèse N° XXXXX

Manuscrit de thèse pour

obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Alice RAVAUX

le 4 décembre 2014

Réalisation et étude de dépôts composites multi-échelle
élaborés par projection plasma pour applications
tribologiques à hautes températures

Thèse dirigée par Alain DENOIRJEAN

et co-encadrée par Christophe CHAZELAS et Stéphane VALETTE

JURY :

Rapporteurs

Rodolphe BOLOT (MdC HDR)

Didier CHICOT (Pr)

LERMPS, Université de technologie Belfort-Montbéliard

LML, Université de Lille

Examineurs

Michel JEANDIN (DR)

Erick MEILLOT (Dr)

Ghislain MONTAVON (Pr)

Christophe CHAZELAS (MdC)

Alain DENOIRJEAN (DR)

Stéphane VALETTE (MdC)

Centre des Matériaux, MINES ParisTech

LPTh, CEA Le Ripault, Monts

LERMPS, Université de technologie Belfort-Montbéliard

SPCTS, Université de Limoges

SPCTS, Université de Limoges

SPCTS, Université de Limoges

Invités

Luc BIANCHI (Dr)

Dominique BILLIERES

Giovanni BOLELLI (Research Ass.)

Hélène AGEORGES (MdC HDR)

LPTh, CEA Le Ripault, Monts

Saint-Gobain Coating Solutions, Avignon

DIME, University of Modena and Reggio Emilia

SPCTS, Université de Limoges

A Guillaume, à Edith...

Remerciements

Ce doctorat s'est déroulé au laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS –UMR CNRS 7315) de l'Université de Limoges. Je remercie son directeur Thierry Chartier de m'y avoir accueillie et permis d'y réaliser ce travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Ghislain Montavon d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse ainsi qu'à Messieurs Rodolphe Bolot et Didier Chicot pour avoir examiné ce travail en tant que rapporteurs. Je souhaite également remercier Messieurs Michel Jeandin et Dominique Billières pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et je souhaite exprimer toute ma gratitude à Madame Hélène Ageorges pour ses retours avisés. Finally, I would specially like to thank Misters Luca Lusvarghi and Giovanni Bolelli for their warm welcome in Modena and for their huge contribution to this work without which this thesis would never had this quality. Thanks to you and also Paolo, Chiara and Alessia for welcoming me into your happy team.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Alain Denoirjean, directeur de cette thèse, pour m'avoir accompagnée et guidée pendant ces trois années, pour m'avoir soutenue et raconté toute ses histoires drôles ou incroyables. Je le remercie à nouveau, ainsi que Messieurs Christophe Chazelas et Stéphane Valette pour la grande confiance qu'ils ont su m'accorder et les conseils qu'ils m'ont prodigués. Je tiens également à remercier Messieurs Erick Meillot et Luc Bianchi du Laboratoire de Projection Thermique du CEA Le Ripault pour leur accompagnement.

Je dois remercier les deux Alain, dont Monsieur Grimaud, et Aure (la maman du labo) pour avoir accompagné mes premiers pas et transmis les bases scientifiques et mécaniques indispensables. Merci à Geoffroy (le futur Grim) pour son aide au labo, et à Nicolas et Jacques nos indispensables supports de l'atelier. Merci également à toutes les personnes qui m'ont apporté une aide technique et scientifique telles que Paule, Ariane, Pierre, Etienne pour caractériser tous ces dépôts et merci à Marion d'avoir accepté de faire du trafic de bouteille d'argon alpha avec moi. Merci également à Nadine et Hélène pour le support administratif et aux membres de la BU qui ont toujours su être arrangeants avec mes éternels retards. Un merci spécial à Patrick qui m'a vu errer dans les couloirs très tôt ou tard, habitué à me voir passer in-extremis le portail.

Je transmets également toute ma reconnaissance à l'équipe pédagogique de l'IUT Mesures Physiques et notamment à Romain, Olivier, Chérifa ainsi qu'Olivia, pour m'avoir accompagnée et fait partager leur expérience de l'enseignement. J'en profite pour remercier également mes collègues moniteurs qui savent rendre supportable n'importe quelle formation de DCACE.

Un grand merci à Michel et bien sûr Simon (le Mc Gyver du labo) pour toute l'aide, les conseils, le savoir et le temps qu'ils m'ont très généreusement consacrés et pour tous ces biscuits partagés autour d'une tasse de thé.

Un grand merci aux « premiers » doctorants qui ont réussi à m'attirer dans le « piège » de la thèse, Stéphane (le rugbyman), Florian et Julien. Un grand merci aussi à la fine équipe quotidienne qui a animé par de grands débats et délires nos pauses café indispensables pour maintenir le moral des troupes : Pierre (l'homme qui oublie de manger), Matthias (le papa), Axelle (la geek), Portus (l'espagnol portugais), Arnaud (le frisé), Diane (la lubrique), Camélia (la têtue), les stagiaires de passage, Marlène (la Vosgienne), Vincent-Quentin, petit Pierre et ceux qui ont dû me supporter, Sébastien, Thomas, Kylan, et bien sûr les joyeux lurons qui ont partagé mon bureau, Yohann (le creusois) et Raphy (la main verte).

Je n'oublierai pas nos p'tits déj' du vendredi matin, nos grandes discussions, nos sorties sportives et nos bêtises !

Un merci aussi à tous les copains qui ont aidé à me vider la tête pendant ces trois années et qui sont même venus me soutenir le jour J.

Merci enfin à ma famille qui m'a toujours soutenu et un ENORME merci à Guillaume qui m'a poussé à faire cette thèse, m'a transmis sa passion et son investissement et m'a supporté (dans les deux sens du terme) jusque-là. Merci de m'avoir donné cette petite Edith qui restera l'un des plus jeunes docteurs (par extension) du laboratoire !

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1. Étude bibliographique.....	7
I. La tribologie dans les applications industrielles.....	9
I.1. Système tribologique.....	9
I.2. Le frottement.....	10
I.3. L'usure	11
I.4. La lubrification	15
II. Les contraintes des hautes températures (> 500°C).....	16
II.1. Rappels de thermodynamique	16
II.2. Matériaux et corrosion haute température	18
II.3. La tribocorrosion	19
II.3.1. Synergie entre frottement et corrosion.....	20
II.3.2. Influence du frottement sur la résistance à la corrosion d'un matériau métallique....	21
II.3.3. Influence de la corrosion sur les conditions de frottement et d'usure.....	23
II.3.4. Secteurs d'activités concernés.....	24
III. Matériaux et microstructures d'intérêt dans le contexte de la tribocorrosion	25
III.1. Intérêt des traitements de surface et de la projection thermique en particulier	25
III.1.1. Traitements de surface par couverture	25
III.1.2. La projection thermique.....	26
III.2. Les matériaux dans le cadre de leurs applications industrielles.....	28

III.2.1. Fonctions d'usage.....	28
III.2.2. Les matériaux de revêtement par projection plasma.....	32
III.3. Impact de la microstructure sur les propriétés des revêtements.....	42
III.3.1. Les différents types de revêtements	42
III.3.2. Influence des paramètres microstructuraux	44
IV. Le procédé de projection plasma.....	46
IV.1. Principe.....	46
IV.2. La projection de suspension (SPS)	48
IV.3. La projection de poudres agglomérées	49
IV.4. Les différents types de torches	51
IV.5. Paramètres contrôlant le traitement thermique des particules	55
V. État de l'art des revêtements composites anti-usure pour conditions sévères élaborés par projection thermique	57
V.1. Travaux de Sliney et Dellacorte (NASA)	58
V.2. Travaux connexes	60
VI. Conclusion	62
Chapitre 2. Matériaux et techniques expérimentales	65
I. Matériaux.....	67
I.1. Poudre de NiCrAlY	67
I.2. Poudre d'alumine	68
I.3. Substrats	70
II. Procédé d'élaboration des revêtements.....	71
II.1. Installation de projection	71

II.1.1. Cinématique	72
II.1.2. Contrôle de la température.....	73
II.1.3. Systèmes d'injection	73
II.2. Montages expérimentaux.....	74
II.3. Préparation des suspensions	76
II.4. Caractérisation du système de projection.....	77
II.4.1. Caractérisation de l'injection	77
II.4.2. Diagnostic des particules en vol	78
III. Techniques de caractérisation des dépôts.....	79
III.1. Préparation des échantillons pour la caractérisation.....	79
III.2. Caractérisation microstructurale des dépôts.....	80
III.2.1. Microscopie.....	80
III.2.2. Diffraction des rayons X	81
III.2.3. Fluorescence X.....	81
III.2.4. Spectrométrie Raman.....	82
III.2.5. Rugosimétrie	82
III.2.6. Porosimétrie.....	83
III.3. Évaluation des propriétés mécaniques	83
III.3.1. Microdureté Vickers.....	83
III.3.2. Test d'adhérence.....	83
III.4. Analyse thermique.....	84
III.5. Caractérisation du comportement tribologique.....	84

Chapitre 3. Caractérisation de la torche tri-cathodes et détermination des paramètres de projection	87
I. Visualisation des lobes de plasma.....	89
II. Injection des poudres et des suspensions	92
II.1. Comportement de la poudre en fonction du point d'injection.....	92
II.2. Comportement de la suspension en fonction du point d'injection.....	93
III. Définition des paramètres de projection.....	97
III.1. Approche préliminaire.....	97
III.2. Projection de la matrice.....	98
III.2.1. Détermination des paramètres de projection.....	98
III.2.2. Composition et propriétés de la matrice	106
III.3. Comportement de la suspension de renfort.....	107
III.3.1. Aspect particulière.....	108
III.3.2. Aspect lamellaire	113
III.3.3. Comparaison / Conclusion	116
IV. Conclusions.....	118
 Chapitre 4. Élaboration des dépôts composites	119
I. Mode d'élaboration.....	121
I.1. Dépôts à échelle bimodale employant un mélange de poudres.....	122
I.1.1. Réalisation du mélange.....	123
I.1.2. Projection du mélange de poudre.....	124
I.1.3. Aspect des dépôts.....	125
I.1.4. Microstructure.....	126

I.1.5. Composition.....	128
I.1.6. Première approche des propriétés mécaniques et tribologiques	129
I.1.7. Conclusion	132
I.2. Dépôts à échelle bimodale employant un procédé hybride de co-projection.....	132
I.2.1. Projection hybride.....	133
I.2.2. Comportement de la matrice en condition de projection hybride.....	133
I.2.3. Projection hybride des composites NiCrAlY-Al ₂ O ₃	136
I.2.4. Aspect des dépôts.....	136
I.2.5. Microstructure.....	137
I.2.6. Composition.....	140
I.2.7. Première approche des propriétés mécaniques et tribologiques	141
I.2.8. Conclusion	144
I.3. Sélection du procédé d'élaboration	145
II. Étude des dépôts co-projetés.....	146
II.1. Gestion de la teneur en alumine	147
II.1.1. Conditions de projection.....	147
II.1.2. Microstructure et composition.....	148
II.1.3. Évolution des propriétés mécaniques et tribologiques	151
II.1.4. Conclusion.....	154
II.2. Amélioration de l'homogénéité des dépôts.....	154
II.2.1. Évolution de la microstructure	156
II.2.2. Évolution du comportement mécanique et tribologique	159
II.2.3. Conclusion.....	162
II.3. Impact des conditions de projection : aspects lamellaire/particulaire.....	162

II.3.1. Conditions de projection.....	163
II.3.2. Évolution de la microstructure	164
II.3.3. Évolution du comportement mécanique et tribologique	167
II.3.4. Conclusion.....	170
II.4. Conclusion de l'étude des dépôts co-projetés.....	170
 Chapitre 5. Étude du comportement tribologique des dépôts composites obtenus par projection hybride.....	 173
I. Comportement à température ambiante.....	175
I.1. Usure de la matrice.....	175
I.2. Usure des composites.....	178
II. Comportement tribologique en température	183
II.1. Impact du traitement thermique.....	183
II.1.1. Analyse thermique de la poudre.....	183
II.1.2. Analyse microstructurale	184
II.2. Propriétés mécaniques.....	188
II.3. Comportement tribologique.....	190
II.3.1. Taux d'usure et coefficient de frottement.....	190
II.3.2. Mécanismes d'usure.....	191
III. Conclusion.....	197
 Conclusion générale.....	 199
Références bibliographiques.....	205
Annexes.....	217

Liste des figures

Figure 1 : Schématisation d'un contact tribologique [1]	10
Figure 2 : Coefficients de frottement statique et dynamique	11
Figure 3 : Illustration des principaux mécanismes d'usure :.....	13
Figure 4 : Mécanisme d'usure chimique et mécanique dans le cadre de la tribocorrosion d'un métal passif [21][22]	22
Figure 5 : Schéma de la déformation plastique en subsurface d'un métal usé dans un régime d'usure sévère [23]	23
Figure 6 : Présentation des différents procédés de revêtement de surface en fonction de l'épaisseur des dépôts et des températures soumises aux substrats [26]	26
Figure 7 : Développement de la projection thermique à travers l'évolution des équipements, procédés et matériaux projetés [32].....	27
Figure 8 : Illustration des différentes structures de revêtements [9].....	44
Figure 9 : Principe du procédé de projection plasma [101].....	47
Figure 10 : Comportement de la suspension dans le jet de plasma [102].....	49
Figure 11 : Microstructure des dépôts élaborés par projection thermique (a) de poudres micrométriques conventionnelles, (b) de poudres nanométriques agglomérées [107][108]	50
Figure 12 : Schéma de principe de la formation du jet de plasma à l'intérieur d'une torche mono-cathode	51
Figure 13 : Entraînement d'air dans un jet de plasma [110][111].....	52
Figure 14 : Schéma de principe de la torche TriplexPro-200, (a) coupe (b) face.....	53
Figure 15 : Fenêtre opératoire de différents procédés de projection thermique [114]	54
Figure 16 : Possibilités d'injection des particules dans le jet de plasma généré par la torche TriplexPro-200.....	54
Figure 17 : (a) Morphologie (observation MEB) (b) et distribution granulométrique de la poudre de NiCrAlY AMDRY 9624	68
Figure 18 : Diagramme de diffraction de la poudre de NiCrAlY AMDRY 9624	68
Figure 19 : Morphologie (observation MEB) de la poudre d'alumine AKP 30	69
Figure 20 : Diagramme de diffraction de la poudre d'alumine AKP 30.....	69
Figure 21 : Coupe schématique de la torche TriplexPro-200 (d'après Sulzer Metco)	72
Figure 22 : Cinématique de projection.....	72
Figure 23 : Représentation schématique du système de projection.....	74
Figure 24 : Positionnement du système d'injection	74

Figure 25 : Différents types de montage de projection	76
Figure 26 : Montage d'acquisition d'images du plasma de face.....	77
Figure 27 : Montage d'acquisition d'images du plasma de profil.....	78
Figure 28 : Schéma de principe du système Spray Watch	79
Figure 29 : Profil d'une surface	82
Figure 30 : Schéma de principe d'un tribomètre pion-disque	85
Figure 31 : Aspect d'un profil de piste d'usure.....	86
Figure 32 : Séquence d'observation du plasma permettant la mise en évidence des lobes et de leur rotation (paramètres employés : Ar (70 L/min), I = 450 A).....	90
Figure 33 : Révélation des lobes de plasma : (a) Sommation d'une centaine d'images brutes (b) Après correction par traitement d'image	90
Figure 34 : Position moyenne des lobes en fonction des paramètres de projection (intensité et débit d'argon)	91
Figure 35 : Étude de l'intensité lumineuse des lobes en fonction des paramètres de projection.	91
Figure 36 : Schéma de position des trois lobes de plasma vis-à-vis des points d'injection	92
Figure 37 : Diagnostic des particules de NiCrAlY en cours de projection pour les différentes positions d'injection.....	93
Figure 38 : Pénétration et dispersion de la suspension dans le jet de plasma en fonction de la pression d'injection.....	94
Figure 39 : Définition des angles caractérisant l'injection de suspension [137].....	94
Figure 40 : Observation de la pénétration de la suspension dans le jet de plasma en fonction du point d'injection (a) : profil (b) : face.....	96
Figure 41 : Caractéristiques des particules projetées pour différents jeux de paramètres.....	100
Figure 42 : Coupe du dépôt projeté [250 A – 50 Ar].....	102
Figure 43 : Coupe du dépôt projeté (a) [350 A – 50 Ar], (b) [350 A – 70 Ar] et (c) [350 A – 90 Ar]	102
Figure 44 : Coupe du dépôt projeté (a) [450 A – 50 Ar], (b) [450 A – 70 Ar] et (c) [450 A – 90 Ar]	103
Figure 45 : (a) Coupe du dépôt [450 A – 50 Ar] localisant les pointés EDS (b) et (c).....	104
Figure 46 : Comparaison des dépôts matriciels obtenus pour des distances de projection de 70 et 100 mm.....	105
Figure 47 : Diagramme de diffraction des rayons X du dépôt de NiCrAlY	106
Figure 48 : Microstructure des dépôts de suspension d'alumine obtenus en condition P et observés au MEB : pour une charge de 10% _m en ES (a), (b) et en BSE (c), et pour une charge de 20% _m en ES (d), (e)	110

Figure 49 : Observation de surface d'un dépôt obtenu en condition P avec une suspension chargée à 20% _m	111
Figure 50 : Diffractogrammes de dépôts de suspensions d'alumine chargées à 10% _m et 20% _m obtenus en condition P	112
Figure 51 : Microstructure des dépôts de suspension d'alumine obtenus en condition L.....	114
Figure 52 : Observation de surface d'un dépôt de suspension d'alumine obtenu en condition L	115
Figure 53 : Diagramme de diffraction du dépôt de suspension d'alumine obtenu en condition L	115
Figure 54 : Représentation des deux modes d'élaboration comparés : (a) montage de projection conventionnel, (b) montage de projection hybride.....	122
Figure 55 : Observation MEB (a) de la poudre de NiCrAlY et (b) du mélange de poudres NiCrAlY/Alumine	123
Figure 56 : Observation du mélange de poudres NiCrAlY / alumine à la loupe binoculaire.....	123
Figure 57 : Photographies des projections (a) de la poudre de NiCrAlY seule, (b) du mélange de poudre NiCrAlY - alumine.....	125
Figure 58 : Aspect des dépôts issus du mélange de poudres NiCrAlY - alumine.....	125
Figure 59 : Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'un dépôt issu du mélange de poudre à différents grossissements.....	127
Figure 60 : Observation en fracture d'un dépôt issu du mélange de poudres à différents grossissements : (a) vue globale, (b) centrée sur une particule infondue de NiCrAlY, (c) centrée sur un agglomérat d'alumine	128
Figure 61 : Diagramme de diffraction des rayons X du dépôt issu du mélange de poudres NiCrAlY - alumine.....	129
Figure 62 : Apparition de fissures suite à une indentation Vickers dans la coupe d'un dépôt composite issu d'un mélange de poudres	130
Figure 63 : Sillon d'usure d'un revêtement composite NiCrAlY-alumine issu d'un mélange de poudres à différents grossissements	131
Figure 64 : Observation en microscopie optique de la surface de la bille après un test d'usure sur dépôt composite NiCrAlY-alumine issu d'un mélange de poudres.....	131
Figure 65 : Comparatif des microstructures (a) d'un dépôt de NiCrAlY en projection conventionnelle avec (b) un dépôt de projection hybride NiCrAlY-éthanol.....	134
Figure 66: Diffractogrammes comparés de la poudre de NiCrAlY, d'un dépôt conventionnel de poudre et d'un dépôt hybride poudre-éthanol.....	135
Figure 67 : Photographies des projections (a) de la poudre de NiCrAlY seule, (b) de la suspension d'alumine seule, (c) de la co-projection NiCrAlY-Al ₂ O ₃	136
Figure 68 : Aspect des dépôts issus de la projection hybride NiCrAlY-suspension d'Al ₂ O ₃	137

Figure 69 : Microstructure à différents grossissements des revêtements issus de la projection hybride poudre de NiCrAlY - suspension d' Al_2O_3	137
Figure 70 : Mise en évidence des défauts de construction dans les revêtements issus de la projection hybride poudre de NiCrAlY - suspension d' Al_2O_3 . Observation (a) en coupe, (b) de surface polie	138
Figure 71 : Observation (MEB-FEG) détaillée d'une coupe de revêtement de projection hybride NiCrAlY- Al_2O_3 et analyses EDS associées	139
Figure 72 : Fracture d'un dépôt de projection hybride NiCrAlY- Al_2O_3	140
Figure 73 : Diagramme de diffraction d'un dépôt issu de la projection hybride NiCrAlY- Al_2O_3 . 140	
Figure 74 : Indentation Vickers avec apparition de fissures dans la coupe d'un dépôt composite obtenu par projection hybride	142
Figure 75 : Sillon d'usure d'un dépôt composite NiCrAlY- Al_2O_3 obtenu par projection hybride observé à différents grossissements en électrons secondaires (a)(b), et en électrons rétrodiffusés (c) localisant les pointés des spectres EDS (d)	143
Figure 76 : Observation en microscopie optique de la surface de la bille après un test d'usure sur dépôt composite NiCrAlY-alumine obtenu par projection hybride	143
Figure 77 : Microstructure des revêtements de projection hybride ayant des teneurs en alumine de (a) 0% _m , (b) 6% _m , (c) 15% _m , (d) 30% _m , (e) 50% _m	149
Figure 78 : Evolution (a) de la rugosité (b) et de la porosité ouverte des revêtements de projection hybride.....	150
Figure 79 : Diffractogrammes des revêtements de projection hybride ayant des teneurs en alumine de (a) 0% _m , (b) 6% _m , (c) 15% _m , (d) 30% _m , (e) 50% _m	151
Figure 80 : Evolution de la dureté des revêtements hybrides en fonction de leur teneur en alumine.....	152
Figure 81 : (a) Evolution du taux d'usure et (b) allure du profil des sillons des revêtements hybrides en fonction du ratio d'alumine	153
Figure 82 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements hybrides en fonction du ratio d'alumine.....	153
Figure 83 : Mise en évidence des défauts microstructuraux observés dans les dépôts de projection hybride ; Observation en microscopie optique (a) sur coupe, (b) sur surface polie. 155	
Figure 84 : Représentation schématique du positionnement des air-jets	155
Figure 85 : Microstructure des revêtements obtenus (a) sans, (b) avec air-jets croisés sur l'échantillon.....	156
Figure 86 : Microstructure de revêtement hybride (a) réalisé sans air-jets et contenant 6% _m d'alumine, (b) réalisé avec air-jets et contenant 8% _m d'alumine.....	157
Figure 87 : Evolution de la microstructure et de la rugosité du revêtement en fonction de l'orientation des air-jets.....	158
Figure 88 : Evolution de la dureté des revêtements réalisés avec et sans air-jets pour différentes teneur en alumine.....	160

Figure 89 : Evolution de l'usure des revêtements réalisés avec et sans air-jets pour différentes teneur en alumine.....	161
Figure 90 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements réalisés avec et sans air-jets pour différentes teneur en alumine	161
Figure 91 : Surface des revêtements obtenus par projection de la suspension seule (a) en condition « particulaire », (b) en condition « lamellaire ».....	163
Figure 92 : Microstructures comparées à différents grandissement de revêtements composites hybrides obtenus en conditions de projection (a) particulaire avec une teneur de 6% _m en renfort, (b) lamellaire avec une teneur de 10% _m en renfort.....	165
Figure 93 : Evolution de la rugosité en fonction de la teneur en alumine des revêtements hybrides obtenus (a) en conditions L et P sans air-jets, (f) en conditions L avec et sans air-jets et observations, respectivement de surface et en coupe, de revêtement présentant environ 20% _m de renfort obtenus en condition L (b)(c) sans air-jets, (d)(e) avec air-jets.....	166
Figure 94 : Evolution de la porosité ouverte en fonction de la teneur en alumine pour différentes conditions de dépôt.....	167
Figure 95 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en alumine pour différentes conditions de dépôt.....	168
Figure 96 : Evolution du taux d'usure en fonction de la teneur en alumine pour différentes conditions de dépôt.....	169
Figure 97 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la teneur en alumine pour différentes conditions de dépôt.....	169
Figure 98 : Sillon d'usure d'un dépôt matriciel de NiCrAlY observé au MEB : (a) vue d'ensemble et (b) détail	176
Figure 99 : (a) Observation MEB des débris d'usure du revêtement matriciel de NiCrAlY suite au test tribologique à température ambiante et (b) micrographie optique de la surface de la bille frottante d'alumine associée	177
Figure 100 : Courbes de frottement et de profondeur de pénétration du pion enregistrées au cours d'un test tribologique à température ambiante du revêtement matriciel de NiCrAlY	177
Figure 101 : Profil 3D de la surface usée de la bille liée au test tribologique à température ambiante du revêtement matriciel de NiCrAlY.....	178
Figure 102 : Observation MEB à différents grandissement des pistes d'usure des revêtements composites NiCrAlY-Al ₂ O ₃ suite aux tests tribologiques à température ambiante pour différentes teneurs en renfort : (a) 3% _m , (b) 6% _m , (c) 12% _m et (d) 18% _m	179
Figure 103 : Observation MEB des débris d'usure (a) et micrographie optique de la surface de la bille contraposée (b) suite aux tests tribologiques à température ambiante des revêtements composites contenant 3% _m d'alumine.....	180
Figure 104 : Courbe de frottement et profondeur de pénétration du pion enregistrées au cours d'un test tribologique à température ambiante d'un revêtement composite contenant 3% _m d'alumine.....	181

Figure 105 : Observation MEB des débris d'usure (a) et micrographie optique de la surface de la bille contraposée (b) suite aux tests tribologiques à température ambiante des revêtements composites contenant 12% _m d'alumine	182
Figure 106 : Observation MEB en électrons rétrodiffusés (a) et analyses EDS (b) du sillon d'usure d'un revêtement composite contenant 12% _m d'alumine	182
Figure 107 : Analyse TG (—) et DSC (—) de la poudre de NiCrAlY sous air en montée linéaire de 20°C/min	184
Figure 108 : Observation par MEB-FEG en électrons rétrodiffusés des différentes morphologies de grains cristallins rencontrés sur une coupe transverse de revêtement composite	185
Figure 109 : Observation MEB de la microstructure à différents grossissements des revêtements composites contenant (a,c,e) 18% _m et (b,d,f) 3% _m d'alumine après maintien isothermique à 400°C pendant le test d'usure.....	186
Figure 110 : Observation MEB de la microstructure à différents grossissements des revêtements composites contenant (a) 18% _m , (b) 3% _m et (c,d,e,f) 6% _m d'alumine après maintien isothermique à 700°C pendant le test d'usure	187
Figure 111 : Diagrammes de diffraction des rayons X de composites contenant 12% _m de renfort pour différentes températures de test : (a) vue globale, (b) détail.....	188
Figure 112 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en renfort pour les différentes températures de maintien isotherme subies pendant les tests tribologiques	189
Figure 113 : Evolution (a) du taux d'usure et (b) du coefficient de frottement en fonction de la teneur en renfort pour les différentes températures de maintien isotherme subies pendant les tests tribologiques.....	191
Figure 114 : Observation MEB des sillons d'usure des revêtements composites contenant (a,c) 3% _m d'alumine, (b,d) 6% _m d'alumine après test tribologique à 400°C	192
Figure 115 : (a,b,c) Observation MEB à différents grossissements du sillon d'usure d'un revêtement composite contenant 6% _m d'alumine après test tribologique à 700°C et (d) spectre Raman de la couche d'oxyde	193
Figure 116 : Débris d'usure d'un revêtement composite contenant 12% _m d'alumine collectés après test tribologique à (a) 400°C et (b) 700°C.....	193
Figure 117 : Observations MEB des oxydes apparus en surface des composites suite au traitement isotherme à 400°C (a) et 700°C (b,c), et spectres EDS affiliés aux positions pointées (d).....	195
Figure 118 : Evolution du coefficient de frottement d'un revêtement composite contenant 6% _m d'alumine pour différentes température de test tribologique (400°C et 700°C)	195
Figure 119 : Trace d'usure de la bille contraposée lors des tests tribologiques à (a) 400°C et (b) 700°C d'un revêtement composite contenant 12% _m d'alumine.....	197
Figure 120 : Evolution des caractéristiques des particules en fonction du débit de gaz porteur utilisé pour les paramètres de projection suivant [450 A – 70 L/min d'Ar]	220

Liste des tableaux

Tableau 1 : Éléments de description d'une situation tribologique [1]	10
Tableau 2 : Description des différents types d'usure [8].....	13
Tableau 3 : Propriétés favorables de résistance et dépôts recommandés pour différents types d'usure [4][9][10][11][12].....	15
Tableau 4 : Différents types de matériaux solides lubrifiants [13][14]	16
Tableau 5 : Rapport de Pilling-Bedworth d'oxydes métalliques [17]	19
Tableau 6 : Aperçu des principales applications industrielles et matériaux d'intérêt dans le cadre de la projection thermique [26].....	29
Tableau 7 : Couches de projection thermique employées dans les différents secteurs industriels [32].....	30
Tableau 8 : Propriétés des revêtements de projection thermique reliées à différents secteurs industriels [32]	31
Tableau 9 : Récapitulatif des principales propriétés, applications et température de service des grandes classes de matériaux en projection thermique [4][7][13][26][41][88][89][90][91][92]	38
Tableau 10 : Composition et attributs des revêtements de type PS développés par la NASA.....	58
Tableau 11 : Propriétés tribologiques des dépôts PS400 pour différentes températures.....	60
Tableau 12: Propriétés tribologiques de différents types de dépôts pour différentes températures	62
Tableau 13 : Analyse chimique de la poudre de NiCrAlY	67
Tableau 14 : Principales propriétés des matériaux précurseurs.....	69
Tableau 15 : Composition typique d'un acier inoxydable 304L en % massique.....	70
Tableau 16 : Principales propriétés de l'acier inoxydable 304L.....	70
Tableau 17 : Protocole de polissage des substrats.....	71
Tableau 18 : Composition des suspensions	76
Tableau 19 : Paramètres des essais tribologiques.....	85
Tableau 20 : Paramètres d'étude de la projection de la matrice de NiCrAlY	99
Tableau 21 : Paramètres de projection de la matrice de NiCrAlY.....	106
Tableau 22 : Propriétés du dépôt matriciel de NiCrAlY	107
Tableau 23 : Paramètres d'étude du comportement de la suspension d'alumine sous un aspect particulaire [condition P]	108
Tableau 24 : Paramètres d'étude du comportement de la suspension d'alumine sous un aspect lamellaire [condition L].....	114

Tableau 25 : Paramètres de projection du mélange de poudres.....	124
Tableau 26 : Propriétés du dépôt NiCrAlY-Al ₂ O ₃ issu d'un mélange de poudres.....	129
Tableau 27 : Paramètres de projection hybride.....	133
Tableau 28 : Dosage par fluorescence X des éléments de la poudre de NiCrAlY, d'un dépôt conventionnel de poudre et d'un dépôt hybride poudre-éthanol	135
Tableau 29 : Propriétés du dépôt de projection hybride NiCrAlY-Al ₂ O ₃	141
Tableau 30 : Paramètres de projection hybride pour l'étude de la teneur en alumine.....	147
Tableau 31 : Teneur en alumine des principaux dépôts de projection hybride étudiés.....	148
Tableau 32 : Paramètres de projection hybride favorisant un aspect lamellaire des nanoparticules [condition L].....	164
Tableau 33 : Teneur en alumine des principaux dépôts de projection hybride obtenus en condition L.....	164
Tableau 34 : Nombre d'onde de quelques spectres Raman de référence.....	221

Introduction générale

La tribologie existe depuis toujours et est présente dans la plupart des activités humaines. Frottement et usure ont un impact économique particulièrement important, les pertes liées à ces deux phénomènes représentant 3,5 à 4% du PIB dans les pays développés. La demande industrielle pour l'amélioration de la résistance à l'usure des pièces mécaniques et la réduction du frottement est ainsi de plus en plus importante. En outre, 80% des avaries des pièces mécaniques commencent en surface, cette dernière est donc l'élément clé du progrès visé. Dans ce contexte, les revêtements sont le principal recours employé par le milieu industriel pour améliorer les performances et allonger la durée de vie des systèmes mécaniques.

Il est de plus en plus fréquent que les pièces mécaniques soient soumises simultanément à diverses sollicitations pouvant impliquer le frottement, l'abrasion... mais également la corrosion sèche par exemple, lorsque le système est soumis à un environnement de fonctionnement sévère tel que les hautes températures. Ce type de sollicitations englobe un nombre varié d'applications industrielles, dont la plupart touchent le domaine de la production d'énergie, et un grand nombre de pièces sont donc concernées comme par exemple les éléments de turbines, pompes, paliers, moteurs... Les matériaux composites présentent alors un réel intérêt pour apporter de nouvelles combinaisons de propriétés, chacun des constituants conservant ses propriétés intrinsèques physiques, mécaniques, thermiques...

La projection thermique est un des procédés les plus appropriés à la réalisation de tels revêtements par la grande diversité de matériaux utilisables et le contrôle de la microstructure qu'elle apporte via les conditions opératoires. De plus, cette technique et notamment la projection plasma, est déjà très répandue dans le tissu industriel touchant le domaine de la tribologie. Si les torches à plasma de type conventionnel sont toujours les plus utilisées pour leur simplicité de construction et de maintenance, des torches plus évoluées apparaissent depuis la fin des années 60. La torche tri-cathode TriplexPro-200 par exemple, développe une plus grande enthalpie disponible et présente une meilleure stabilité du jet de plasma, élargissant le champ des possibilités offertes par le procédé.

En matière de revêtement, la diminution de l'échelle devient une thématique incontournable. En effet, le passage d'une échelle micrométrique aux échelles sub-micrométriques ou nanométriques met en avant une réelle évolution des propriétés (ténacité ou diffusivité thermique par exemple). En matière de tribologie, l'incorporation de particules dures de taille nanométrique au sein de revêtements peut par exemple permettre l'amélioration de la résistance à l'usure.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement de revêtements composites protecteurs susceptibles d'améliorer la résistance à l'usure de pièces mécaniques soumises à des

températures élevées de fonctionnement. Ces revêtements de type cermet peuvent combiner les propriétés de résistance à la corrosion sèche à haute température d'une matrice métallique et le renfort apporté par la dureté des céramiques. La projection plasma est alors employée pour réaliser ces dépôts en s'appuyant sur les nouvelles possibilités offertes par le développement des équipements tels que la torche tri-cathodes. L'approche multi-échelle, visant à bénéficier de l'évolution des propriétés liées aux particules nanométriques, nous mène alors au développement d'un procédé hybride de projection combinant de manière innovante la projection des poudres micrométriques et nanométriques.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres.

Le premier chapitre définit le contexte de l'étude. Les éléments bibliographiques se reportant aux principaux thèmes abordés comme la tribologie et les contraintes induites par les hautes températures y sont développés. Une revue des principaux matériaux s'inscrivant dans le contexte de la tribocorrosion est également réalisée. Elle a permis de cibler les matériaux d'intérêt employés au cours de cette étude et de définir leurs principaux cadres d'application. Le procédé de projection est alors présenté avec ses principales caractéristiques et spécificités, notamment celles liées à l'emploi de particules micrométriques ou nanométriques soulevant ainsi les difficultés induites par la problématique de co-projection. Un état de l'art plus ciblé sur les revêtements composites anti-usure pour conditions sévères d'utilisation et élaborés par projection est alors présenté. Cette revue bibliographique permet finalement de définir clairement les objectifs de l'étude. Les matériaux, compositions et microstructures des revêtements développés sont ainsi déterminés en accord avec le procédé de projection employé.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés et le procédé d'élaboration des revêtements à travers la description des équipements employés. Les différents montages expérimentaux envisagés et mis en place au laboratoire permettant d'associer projection de poudres micrométriques et nanométriques sont ensuite présentés. Finalement, Les différents protocoles expérimentaux, moyens d'analyse du procédé et de caractérisation des dépôts sont alors décrits.

Le troisième chapitre est consacré, dans un premier temps, à l'étude de la torche tri-cathode à travers la définition de l'impact de son architecture sur le plasma et le comportement des intrants dans le jet. Dans un second temps, les paramètres de projection sont définis en tenant compte de la problématique de projection hybride poudre-suspension. Le comportement de ces deux éléments est alors analysé séparément.

Le quatrième chapitre porte alors sur l'élaboration des dépôts composites. Différents modes d'élaborations sont décrits et comparés. Une analyse de la microstructure, de la composition et des premières propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements obtenus a alors permis de sélectionner un procédé de dépôt analysé plus en détail. L'étude porte alors sur la gestion de la teneur en renfort des revêtements puis sur l'impact des conditions opératoires sur leur microstructure et l'amélioration de leur homogénéité.

Le cinquième chapitre propose finalement une étude plus approfondie du comportement tribologique des dépôts sélectionnés à travers l'analyse des mécanismes d'usure observés à température ambiante. De la même façon, leur comportement tribologique en température a été également analysé suite à l'étude de l'impact d'un traitement thermique sur la microstructure et les différentes propriétés des dépôts.

Les principaux résultats de ces travaux ainsi que les perspectives qui en découlent sont finalement regroupés dans la conclusion générale qui clôture cette étude.

Chapitre 1. Étude bibliographique

L'impact énergétique de la tribologie d'un point de vue économique et sur les activités industrielles est important. Bien que les évaluations divergent selon les éléments pris en compte, il apparaît que 10 à 30% de l'énergie produite dans le monde est consommée par frottement [1]. Diminuer le frottement et l'usure des pièces mécaniques est donc un véritable enjeu pour des secteurs industriels comme l'aéronautique, l'aérospatial, l'automobile, l'industrie pétrochimique, la production d'énergie... Un grand nombre de revêtements a alors été développé pour répondre à cet enjeu.

Soumis à l'usure et au frottement, les éléments mécaniques peuvent également être amenés à de hautes températures de fonctionnement (turbines, pompes, paliers, pièces de moteur...). Il s'agit alors de conserver des propriétés tribologiques convenables à des températures élevées ($> 500^{\circ}\text{C}$). C'est dans ce contexte que se place cette étude.

I. La tribologie dans les applications industrielles

Le mot tribologie a été créé par H. Peter Jost en 1966. Ce nom vient du grec *tribein* (frotter) et *logos* (parole, étude ou science). La tribologie se définit donc comme la science du frottement. Plus généralement, elle concerne l'étude des surfaces en contact et en mouvement relatif [2] ; la tribologie traite ainsi les problèmes de contact, de frottement, d'usure et de lubrification.

I.1. Système tribologique

Un système tribologique ou tribosystème est un ensemble composé d'éléments en interaction statique ou dynamique généralement assemblés en fonction d'un but : transmission d'énergie, étanchéité statique ou dynamique, freinage, guidage.

Dans le cas le plus général, un contact tribologique est composé de 4 éléments principaux (Figure 1) :

- Les deux premiers corps, (1) et (2), soumis à des torseurs cinématiques (vitesses) et dynamiques (forces et moments) sont limités par des couches superficielles dont les caractéristiques spécifiques sont souvent mal connues que ce soit du point de vue géométrique, physicochimique, mécanique ou structural.
- Le milieu interfacial ou 3^{ème} corps (3) soumis à des sollicitations mécaniques, thermiques et physicochimiques.
- L'environnement qui joue un rôle dans le comportement du contact (4).

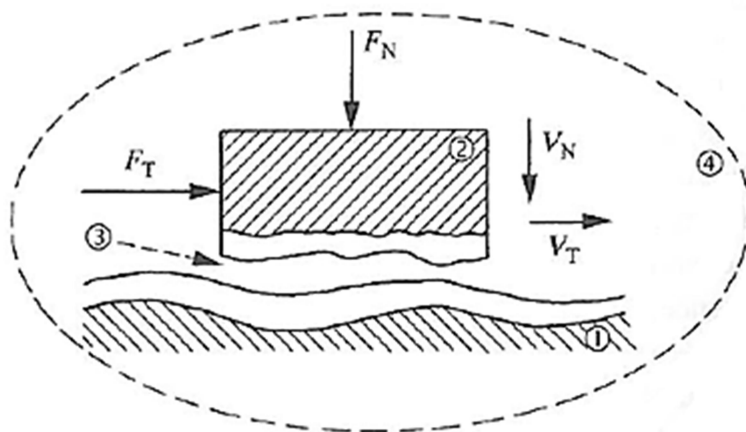


Figure 1 : Schématisation d'un contact tribologique [1]

V_N, V_T : vitesses normale et tangentielle, F_N, F_T : forces normale et tangentielle

Le Tableau 1 présente les principaux éléments servant à décrire la situation d'un système tribologique. La situation tribologique est définie par les différents paramètres de la première colonne, la deuxième colonne présente les phénomènes les plus communément observés qui peuvent se manifester au cours du fonctionnement et la troisième colonne présente les processus qui peuvent conduire à l'endommagement.

Tableau 1 : Éléments de description d'une situation tribologique [1]

Variables opérationnelles	Phénomènes observés	Mécanismes d'endommagement
Mode de contact	Résistance au déplacement	Adhésion
Etat de surface	Vibrations	Abrasion
Charge	Phénomènes thermiques	Erosion (cavitation)
Vitesse	Transformations superficielles	Déformation
Ambiance	Transformations structurales	Fatigue de contact (Fretting fatigue)
(avec lubrification)	Perte de matière	Corrosion (Tribocorrosion)
Matériaux		

I.2. Le frottement

Le frottement désigne les phénomènes qui naissent dans les zones superficielles de deux corps appuyant l'un sur l'autre en se déplaçant l'un par rapport à l'autre. On dit de deux surfaces matérielles qu'elles « frottent correctement », dans une liaison mécanique, lorsque leur déplacement relatif n'entraîne ni usure exagérée ni modification des structures ou élévation de température dommageables.

Lorsque deux matériaux sont placés en contact, toute tentative pour les faire glisser l'un par rapport à l'autre se heurte à l'opposition d'une force de frottement (Figure 2). La force F_s qui est suffisante pour provoquer le début du glissement relatif est liée à la force F_N normale à la surface de contact par [3] :

$$F_s = \mu_s \times F_N$$

où μ_s est le coefficient adimensionné de frottement statique.

Une fois le glissement amorcé, la force limite de frottement décroît légèrement, et il peut alors être écrit [3] :

$$F_k = \mu_k \times F_N$$

où μ_k est le coefficient adimensionné de frottement dynamique. Le travail dépensé pour vaincre le frottement dynamique est dissipé sous forme de chaleur.

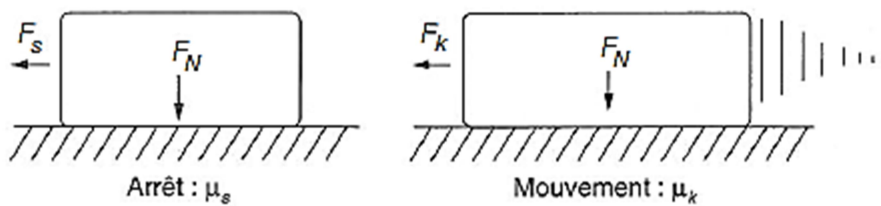


Figure 2 : Coefficients de frottement statique et dynamique

On cherche généralement la diminution du coefficient de frottement pour réduire les consommations d'énergie et la charge de frottement, ce qui induit une faible usure. En général, les revêtements permettant de diminuer le frottement (métaux mous, solides lamellaires, polymères...) ont un coefficient de frottement d'environ 0,1 à 0,2 dans l'air ambiant. En conditions spéciales, des coefficients très faibles peuvent être atteints (DLC, MoS₂...). Cependant, un coefficient de frottement élevé est parfois souhaité (freins, embrayages...).

Les requêtes dans le domaine du frottement peuvent être divisées en 5 catégories suivant le coefficient de friction : ultra low friction (<0,01), very low friction (0,1-0,2), low friction (0,2-0,4), moderate friction (0,4-0,6), stable friction (valeur constante dans une large gamme de conditions) [4].

1.3. L'usure

L'usure se définit comme la perte progressive de matière de la surface active d'un corps, suite au mouvement relatif d'un autre corps sur cette surface. Dans le domaine de la tribologie, l'usure est une des conséquences du frottement. Elle correspond à une perte d'usage à la suite de déformations plastiques, de fracturations, ou d'un enlèvement de matière, d'un ou des corps en glissement [4][5][6].

Il existe de multiples types de mécanismes de dégradation des surfaces. Les plus connus et les plus rencontrés sont :

- *L'usure adhésive* :

L'usure adhésive est due à la rupture par cisaillement des liaisons interfaciales, microsoudures ou jonctions, qui se forment instantanément lors du frottement entre les aspérités de chacune des deux surfaces en contact. La formation de ces microsoudures très localisées est favorisée par l'énergie thermique dissipée par frottement associé à de fortes pressions de contact. L'usure adhésive résulte donc en un transfert de matière d'une surface à l'autre.

- *L'usure abrasive* :

Elle se manifeste lorsqu'une des surfaces en contact est bien plus dure que l'autre, ou quand des particules dures sont introduites dans le contact. Les aspérités de la surface la plus dure déforment plastiquement le matériau tendre, avec ou sans enlèvement de matière.

- *L'usure par fatigue* :

Elle se manifeste lorsque les couches superficielles des composants sont soumises à des contraintes répétées ou alternées qui conduisent à l'amorçage de fissures. Ces sollicitations peuvent être d'origine mécanique ou thermique. L'enlèvement de fragments de matériaux formés par la propagation plus ou moins rapide de fissures de fatigue, amorcées en surface lorsque le coefficient de frottement est élevé ou en sous-couche lorsqu'il est faible, est à l'origine de l'endommagement des surfaces par fatigue de contact.

- *L'usure chimique (tribocorrosion)* :

Elle se manifeste lorsque le contact fonctionne en environnement corrosif lié soit à l'atmosphère environnante (gaz de combustion acides, humidité, air salin, etc...), soit à l'altération chimique (oxydation, décomposition thermique, interaction d'additifs, hydrolyse, etc...) du lubrifiant, par exemple en donnant lieu à la formation de composés organiques à fonction acide. L'énergie dissipée dans le contact peut activer les phénomènes de corrosion et accélérer la dégradation des surfaces. L'usure chimique intervient lors de l'enlèvement par frottement des produits de réaction formés sur les surfaces par l'attaque chimique d'un agent corrosif.

La Figure 3 illustre les principaux mécanismes d'usure décrits précédemment.

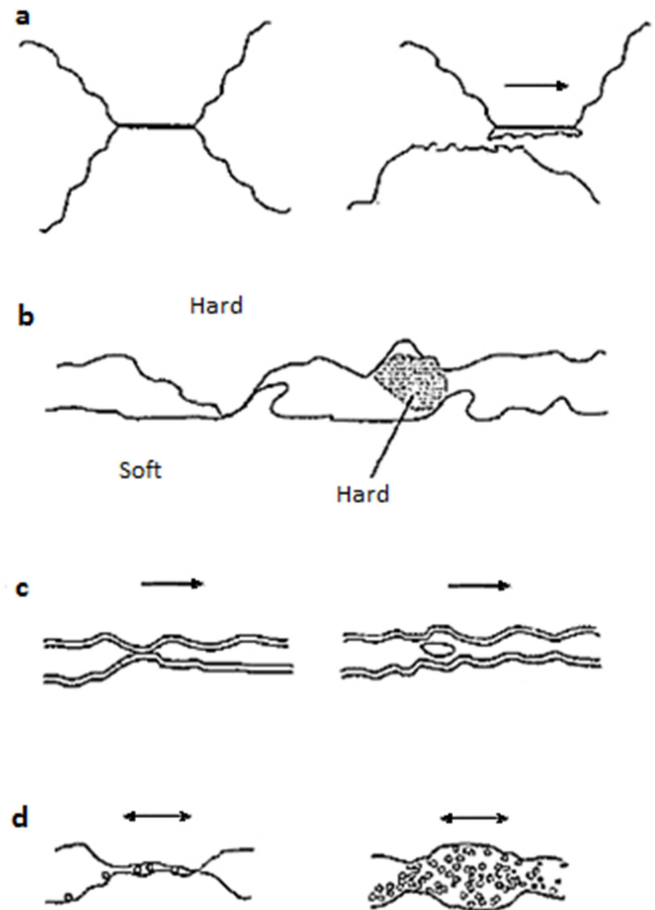


Figure 3 : Illustration des principaux mécanismes d'usure :
(a) adhésive (b) abrasive (c) fatigue (d) chimique [7]

Le Tableau 2 indique l'endommagement observable en fonction des différents types d'usure ainsi que leur incidence économique relative.

Tableau 2 : Description des différents types d'usure [8]

Processus d'usure	Aspect de l'endommagement	Incidence économique relative
Adhésion	Transfert-microliaisons, grippage épidermique	15%
Abrasion	Striures, rayures, bourrelets, copeaux	50%
Erosion	Eclats, cavités, rayures	8%
Déformation	Empreinte, fissures	
Fatigue	Fissures, délamination, écaillage,	8%
Glissement	piques, oxydation	
Roulement		
Fretting		
Corrosion	Oxydes	5%

Afin de prévenir l'usure des pièces mécaniques, des revêtements sont mis en place sur les pièces à protéger. Selon le mode d'usure, les propriétés visées pour le revêtement ne sont pas les mêmes. Le Tableau 3 résume les propriétés visées pour résister aux différents types d'usure et présente les différents types de revêtements actuellement recommandés.

La prévention de l'usure adhésive passe par un faible coefficient de frottement avant tout ; ainsi, les revêtements sélectionnés doivent présenter une faible résistance au cisaillement à l'interface de contact. Quand des métaux sont utilisés comme revêtement, ils doivent être différents du matériau de contact de la face opposée. Il faut également rechercher une forte capacité de charge, une faible dureté relative et une faible rugosité.

Pour prévenir l'usure abrasive, le revêtement doit avant tout être dur : la dureté de la couche doit être supérieure à celle des particules abrasives. Quand un revêtement dur est sélectionné, sa rugosité doit être faible. Dans le cas contraire, la couche dure risque d'user la face opposée. De plus, pour empêcher la formation de nouvelles particules abrasives par la fracture des aspérités, une grande microténacité est souhaitable. Pour les couches ductiles, un fort ratio H/E (dureté/module d'élasticité) va être un indicateur de la résistance à l'usure abrasive. Finalement sous de fortes contraintes abrasives, des couches épaisses sont recommandées.

Les revêtements avec une microténacité élevée et une limite d'élasticité élevée pourront prévenir la formation et la propagation de fissures. Ils présenteront donc une bonne résistance à l'usure par fatigue.

Deux types de revêtements se distinguent pour prévenir la tribocorrosion. Les premiers sont des revêtements barrière qui séparent la surface à protéger de l'environnement corrosif, les seconds sont des revêtements auto-sacrificiels offrant une protection galvanique. Les revêtements barrière doivent être inertes vis-à-vis de l'environnement corrosif. Ils doivent également être denses et assez épais pour assurer la séparation. Les revêtements auto-sacrificiels doivent quant à eux avoir un potentiel d'électrode plus négatif que la surface à protéger.

Tableau 3 : Propriétés favorables de résistance et dépôts recommandés pour différents types d'usure
[4][9][10][11][12]

Mode d'usure	Propriétés favorables du revêtement	Couches recommandées
Adhésion	1- Faible coefficient de frottement 2- Matériaux de contacts différents 3- Faible résistance au cisaillement à l'interface de contact 4- Forte capacité de charge 5- Faible dureté relative 6- Faible rugosité	Revêtements à faible coefficient de frottement (MoS ₂ , PTFE, graphite, DLC, dépôts de métaux mous...), Cermets en projection thermique, TiC en CVD, TiN en PVD
Abrasion	1- Grande dureté 2- Faible rugosité 3- Microténacité élevée 4- H/E élevé 5- Epaisseur suffisante	Revêtements durs, Carbures, céramiques, alliages Co-Ni en projection thermique, TiN, TiCN, TiAlN, CrN en PVD, Chrome dur en plating
Fatigue	1- Grande microténacité 2- Limite d'élasticité élevée	Couches multiples ou à multicomposants Revêtements tenaces
Tribocorrosion	1- Inertie chimique 2- Faible porosité 3- Epaisseur suffisante	Revêtements de protection galvanique (couches Zn-, Ni-), Barrières inertes (céramiques, cermets, couches polymère)

I.4. La lubrification

Le frottement dissipe beaucoup d'énergie dans les ensembles mécaniques au détriment de la puissance utile. Cette énergie est essentiellement transformée en chaleur sur les surfaces en contact. La lubrification a pour objectif principal de minimiser les résistances passives et les frottements parasites dans les organes de liaison afin de limiter les pertes d'énergie et les élévations de température. La lubrification a également pour rôle d'évacuer la chaleur produite dans le contact et de réduire l'usure en limitant l'action des différents mécanismes d'usure précédents.

Pour minimiser les forces de frottement, il est donc nécessaire de rendre aussi facile que possible le glissement des surfaces l'une sur l'autre. Pour cela, on sépare les surfaces en mouvement par un matériau intermédiaire dont la principale propriété est une faible résistance au cisaillement : le lubrifiant. Le frottement direct entre les corps solides est substitué par un frottement interne dans ce corps intermédiaire, empêchant ainsi le contact entre les aspérités des surfaces.

Les huiles et les graisses sont largement utilisées comme lubrifiants pour des systèmes mécaniques fonctionnant dans des conditions normales au voisinage de la température ambiante. Du fait de leur volatilité et de leur instabilité thermique et chimique, les lubrifiants liquides ou fluides ne conviennent plus lorsqu'il s'agit d'assurer la lubrification de systèmes

fonctionnant dans un milieu hostile (sous vide, à très haute ou très basse température, en atmosphère corrosive ou oxydante, en présence de radiations ionisantes...). On se tourne alors vers des revêtements lubrifiants solides. Le Tableau 4 illustre les 4 grands types de matériaux solides lubrifiants.

Parmi ces lubrifiants solides, les solides lamellaires sont efficaces pour des gammes de température allant de l'ambiante jusqu'à 450°C. Le graphite, également solide lamellaire, est une exception pouvant offrir une excellente lubrification au-delà de 450°C sous forme de produits d'oxydation gazeux. Les fluorures stables et les oxydes métalliques sont les lubrifiants usuels entre 500 et 1000°C, cependant leurs performances sont plus pauvres à faible température.

Tableau 4 : Différents types de matériaux solides lubrifiants [13][14]

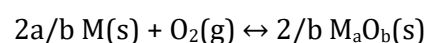
Types	Exemples
Solides lamellaires	Dichalcogénures (MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ ...) Graphite, composés d'intercalation [(CF ₂) _n] BN, CdCl ₂ , PbCl ₂
Composés carbonés	Graphite, diamant, carbone type diamant (CTD, i-C), carbone amorphe (a-C :H), polymères (PTFE...)
Métaux mous	Au, Ag, Pb, Sn, In
Autres composés inorganiques	Fluorures (Ca, Ba, Li, terres rares...), oxydes (Cd, Cu, Pb, Co), sulfures (Bi, Cd)

II. Les contraintes des hautes températures (> 500°C)

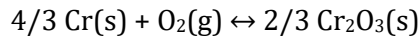
L'oxydation des métaux et alliages (encore appelée corrosion sèche) est un phénomène important qui intervient dans l'emploi des matériaux métalliques à haute température ; les domaines concernés sont nombreux que ce soit dans la production et la transformation d'énergie, dans le transport, dans la transformation des produits... La prévention et la maîtrise des dégradations résultant de la réactivité à haute température des matériaux avec leur environnement (chimique, mécanique, thermique...) est un enjeu technologique et économique [15].

II.1. Rappels de thermodynamique

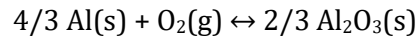
Le moteur de la dégradation des matériaux métalliques dans une atmosphère corrosive est défini par le critère thermodynamique. En effet, les métaux purs ou les éléments métalliques constituant les alliages ne sont pas stables en présence d'une atmosphère gazeuse réactive. Ainsi, si on considère que l'agent corrosif est l'oxygène, un métal pur M, se transforme en oxyde M_aO_b, selon la réaction :



Dans le cas, par exemple, de l'oxydation du Cr en chromine, Cr_2O_3 , cette relation devient :



Et dans le cas de l'oxydation de l'Al en alumine Al_2O_3 :



L'expression de la variation de l'enthalpie libre de réaction est :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

avec l'expression du quotient de réaction :

$$Q = \frac{a_{M_a O_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} \frac{p_{O_2}}{p^\circ}}$$

Si l'oxyde ne présente pas d'écart à la stœchiométrie et si le métal et l'oxyde ne sont pas miscibles, alors les activités valent (hypothèse du corps pur) :

$$a_{M_a O_b}^{2/b} = a_M^{2a/b} = 1$$

A l'équilibre, $Q = K$ et il vient :

$$\Delta_r G = 0 \text{ et } \Delta_r G^\circ = -RT \ln K = RT \ln (p_{O_2} / p^\circ)$$

Par définition, la variation d'enthalpie libre de réaction s'exprime également :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

avec $\Delta_r H^\circ$ la variation d'enthalpie de réaction et $\Delta_r S^\circ$ la variation d'entropie de réaction.

Ces deux expressions permettent de relier la température d'oxydation à la pression d'oxygène. Ainsi, deux diagrammes donnent des indications sur l'évolution d'un métal ou d'un alliage en conditions oxydantes à haute température : les diagrammes de composition d'une part, et les diagrammes d'Ellingham, d'autre part.

Les premiers donnent les phases susceptibles de pouvoir se former selon la température ou la pression. Ainsi, lors de la réaction entre un métal et l'oxygène, si plusieurs phases allotropiques sont susceptibles de se former, la lecture du diagramme de phase approprié doit permettre d'envisager les phases attendues pour une température donnée.

Les diagrammes d'Ellingham permettent quant à eux de comparer la stabilité relative de deux oxydes de métaux différents. Leur utilisation est très importante dans le cas de l'oxydation d'alliages qui contiennent plusieurs éléments, car elle permet de savoir lequel de ces éléments va former l'oxyde le plus stable thermodynamiquement.

Cependant, l'approche thermodynamique nécessite que le système soit en condition d'équilibre, conditions rarement vérifiées au cours de la réactivité à haute température, ce qui montre les limites d'une telle approche.

II.2. Matériaux et corrosion haute température

La protection des matériaux métalliques vis-à-vis de l'oxydation à haute température passe donc par la formation d'une couche d'oxyde protectrice à sa surface qui constitue une barrière protectrice contre l'atmosphère agressive environnante. Cependant de nombreux critères sont requis pour que cette couche d'oxyde soit protectrice : elle doit être couvrante, adhérente, posséder des propriétés physico-chimiques aussi proches que possible de celles du métal qui lui a donné naissance, « consommer » le moins de métal possible, être stable (éviter les transitions de phases), et être capable de résister à des changements d'environnement (chocs thermiques...) [16].

On distinguera les alliages chromino-formeurs, c'est-à-dire capables de former des couches de chromine Cr_2O_3 , et les alliages alumino-formeurs, formant des couches d'alumine Al_2O_3 . Ces oxydes réfractaires à haut point de fusion se forment sur des alliages à base Fe, Co ou Ni pour des teneurs en masse d'au moins 12% de Cr pour les chromino-formeurs associés à 5% d'Al pour les alumino-formeurs et vont être protecteurs à haute température (800 à 1000°C).

En ce qui concerne les couches de chromine et d'alumine, leur adhérence aux substrats sous-jacents est souvent mise à rude épreuve lorsqu'elles sont soumises à des chocs thermiques répétés. Plus l'amplitude du choc thermique est grande ($\Delta T > \Delta T_{\text{critique}}$), plus la couche a tendance à s'écailler ou à se fissurer, découvrant ainsi le métal sous-jacent en annulant par conséquent, tout effet protecteur.

Les raisons de décollement les plus importantes sont les contraintes thermiques générées par les différences de coefficient de dilatation thermiques entre les couches d'oxydes et les métaux ou alliages sous-jacents. Les contraintes thermiques et/ou résiduelles, jouent effectivement un rôle considérable dans le mécanisme d'oxydation des alliages métalliques. Un autre facteur de contraintes est lié au changement de volume qui résulte de la transformation du métal en oxyde. Ce changement caractérisé par le rapport de Pilling-Bedworth, correspond aux contraintes de croissance de l'oxyde sur le métal ou alliage sous-jacent. Ce rapport est la plupart du temps supérieur à l'unité, ce qui indique que le volume de l'oxyde formé est supérieur au volume du métal lui ayant donné naissance (Tableau 5). Finalement, la géométrie des pièces étudiées a également une forte influence sur le comportement mécanique des couches d'oxyde. Ainsi, les contraintes générées dans la couche d'un tube ne sont pas les mêmes que celles générées dans la couche d'une plaque.

Tableau 5 : Rapport de Pilling-Bedworth d'oxydes métalliques [17]

Oxydes	Rapport Pilling-Bedworth
K ₂ O	0.45
MgO	0.81
Na ₂ O	0.97
Al ₂ O ₃	1.28
ThO ₂	1.3
ZrO ₂	1.56
Cu ₂ O	1.64
NiO	1.65
TiO ₂	1.76
CoO	1.86
Cr ₂ O ₃	2.07
Ta ₂ O ₅	2.5
Nb ₂ O ₅	2.68
V ₂ O ₅	3.19
WO ₃	3.3

L'ampleur du décollement des couches d'oxydes n'est pas seulement liée aux contraintes résiduelles dans la couche. Elle est également liée à leur mode de croissance qui génère le plus souvent des lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde qui, en coalesçant, créent des cavités et fragilisent la cohésion couche-métal.

Certains éléments d'addition (tels que Y, Zr, Hf...), appelés éléments réactifs (ER) du fait de leur haute affinité pour l'oxygène, sont d'une redoutable efficacité dans l'amélioration de la résistance à l'oxydation à haute température puisqu'ajoutés en très faible quantité (sous forme métallique ou sous forme d'oxydes), ils ralentissent fortement les vitesses d'oxydation mais surtout améliorent considérablement l'adhérence des couches d'oxyde [16][18].

Enfin, d'autres matériaux ont été développés dans le but d'accroître la résistance à la corrosion haute température. Il s'agit de composés intermétalliques de type aluminures, NiAl, TiAl, FeAl, ou siliciures FeSi₂, MoSi₂ [16][18]. Ces matériaux possèdent d'excellentes propriétés anti-corrosives à haute température car ils sont capables de former des couches d'Al₂O₃ ou de SiO₂ possédant les caractéristiques protectrices exposées précédemment. Cependant, les propriétés mécaniques de ces matériaux à basse température sont souvent très faibles du fait de leur forte teneur en Al ou en Si, rendant leur élaboration mais surtout leur mise en forme très délicates.

II.3. La tribocorrosion

La tribocorrosion est le processus conduisant à l'endommagement (fissuration, écaillage) et à l'usure de la surface d'un matériau métallique sous les effets conjugués d'une

sollicitation mécanique de contact (frottement, impact) et de la corrosion par un milieu environnant [19].

En pratique, la tribocorrosion peut affecter un grand nombre de systèmes tribologiques : tous dispositifs mécaniques comportant des pièces à surfaces métalliques en contact et en mouvement relatif placés dans un environnement corrosif (mécanismes de pompes, paliers, engrenages, roulements, charnières ...). De très nombreux secteurs industriels sont donc concernés (industries automobiles, pétrolières, chimiques, agro-alimentaire, nucléaire...).

II.3.1. Synergie entre frottement et corrosion

La tribocorrosion est un phénomène complexe ; la corrosivité d'un milieu fluide, vis-à-vis d'un matériau métallique, dépend fortement des sollicitations mécaniques qui s'appliquent au matériau, en particulier sur la surface exposée au milieu.

On observe un effet de synergie lorsque les phénomènes de contact et la corrosion se combinent sur une surface tribologique :

L'endommagement W_{tc} (usure mesurée) d'une composante de système tribologique soumise à un contact dans un milieu corrosif donné peut être très différent de la somme de l'endommagement mécanique W_{mo} (mesuré sous sollicitation mécanique en l'absence de milieu corrosif), avec celui induit par la corrosion W_{co} (en l'absence de contact) :

$$W_{tc} \neq W_{mo} + W_{co}$$

La contribution de l'effet de synergie W_s résultant du couplage entre sollicitation mécanique et corrosion apparaît alors :

$$W_{tc} = W_{mo} + W_{co} + W_s$$

avec $W_s > 0$

Cet effet de synergie est issu des actions respectives de la sollicitation mécanique superficielle et de la corrosion : le frottement modifie la résistance à la corrosion des matériaux en provoquant un écrouissage, parfois une fissuration superficielle, ainsi que la destruction des couches superficielles (couches adsorbées, films ou couches d'oxydes...). Inversement, la corrosion modifie les conditions de frottement et d'usure en affectant les caractéristiques morphologiques (par dissolution), la composition chimique et les propriétés mécaniques des surfaces (formation d'oxydes...) [19].

II.3.2. Influence du frottement sur la résistance à la corrosion d'un matériau métallique

- *Destruction des couches superficielles :*

Parmi les matériaux métalliques qui résistent le mieux à la corrosion se trouvent les alliages passivables énoncés précédemment qui doivent leur résistance à leur aptitude à former, au contact d'un milieu corrosif, un film superficiel d'oxyde protecteur thermodynamiquement stable. « Ce film passif » isole le matériau sous-jacent du milieu corrosif. Deux de ces matériaux les plus courants sont l'aluminium et ses alliages qui se protègent par la formation d'un film d'alumine, et les aciers et alliages inoxydables contenant du chrome, dont la protection est assurée par un film d'oxyde de chrome.

L'épaisseur du film superficiel qui protège les matériaux passivables est extrêmement faible, de l'ordre de quelques nanomètres seulement. Donc, sous l'effet d'un impact ou du frottement, ce film peut être facilement endommagé, voire complètement détruit sur les zones de contact. Sur celles-ci, le métal nu au contact du milieu corrosif va subir une oxydation qui conduit à la reconstitution du film.

L'impact de l'endommagement du film passif sur la vitesse d'usure a été mis en évidence dans l'étude de l'usure d'un revêtement d'alliage à base cobalt sur des cliquets de systèmes de commande de grappes de barres de contrôle présentes dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP) [20].

La Figure 4 illustre schématiquement un cas de tribocorrosion lié à un indenteur chimiquement inerte glissant sur une surface métallique passivable exposée à un milieu corrosif. Deux mécanismes distincts contribuent à l'usure : d'une part la corrosion activée par l'usure (usure chimique V_{ch}) et d'autre part le détachement de particules (usure mécanique V_m). L'enlèvement de matière se fait par usure mécanique à l'interface indenteur-métal. Cette usure dépend essentiellement des propriétés mécaniques du système, mais aussi de la présence de produits de corrosion à la surface du métal. La surface métallique exposée à la solution agressive après le passage de l'indenteur subit une corrosion plus importante que la corrosion statique, la corrosion est accélérée par l'usure. Normalement, les couches de produits de corrosion limitent la dissolution du métal ; l'enlèvement mécanique de ces couches protectrices accélère le processus de corrosion.

Le processus de corrosion accélérée par l'usure peut être fondamentalement différent de celui de la corrosion statique. L'usure totale correspond à la somme de ces deux contributions par la relation :

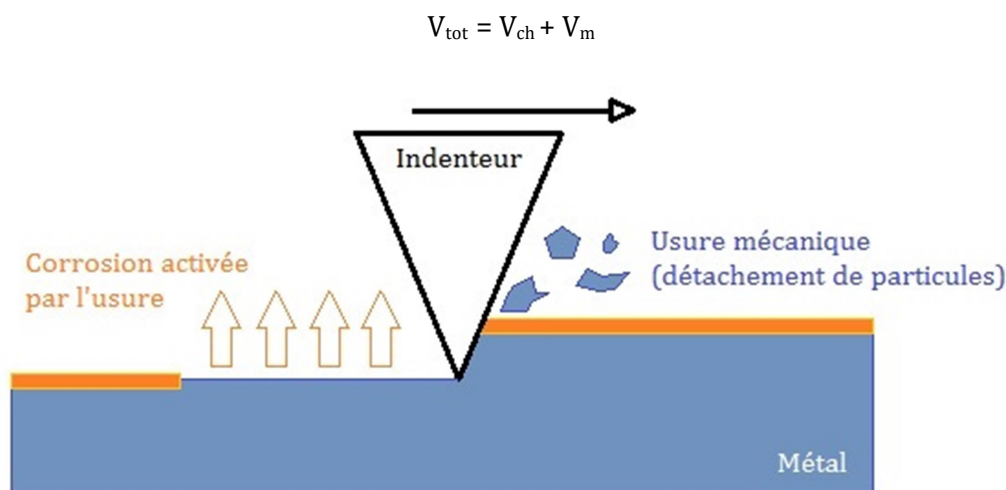


Figure 4 : Mécanisme d'usure chimique et mécanique dans le cadre de la tribocorrosion d'un métal passif
[21][22]

De manière générale, pour des matériaux passivables en milieu corrosif soumis à un processus de tribocorrosion, on doit s'attendre à un effet de synergie important, pouvant atteindre plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ceux constatés en frottement en environnement non-corrosif.

Par contre, pour des conditions dans lesquelles l'usure mécanique est prépondérante, ou pour des aciers ou alliages non passivables, on peut s'attendre à des effets de synergie moins marqués.

- **Écrouissage de la surface :**

L'écrouissage ou (et) les transformations induites par des sollicitations tribologiques peuvent modifier la réactivité électrochimique de la surface, en ralentissant ou en accélérant certaines réactions.

Avec certains matériaux, l'écrouissage peut déclencher une transformation structurale sur les zones frottées. Celle-ci modifie les propriétés mécaniques de la surface et donc les conditions mécaniques du contact, mais aussi la réactivité de la surface, plus précisément les cinétiques de dissolution et de passivation.

La Figure 5 illustre schématiquement le comportement de la zone sous-jacente à la surface qui comporte trois zones différentes. La zone 1 correspond au matériau non déformé, la zone 2 est composée du matériau déformé plastiquement et dont la déformation augmente en s'approchant de la surface ; le matériau le plus proche de la surface est contenu dans la zone 3. Un affinement des grains et une réorientation peuvent se retrouver dans les zones 2 et 3. La zone 3 présente souvent une structure différente de la zone 2 avec des grains très fins et

contient parfois des composés qui ne sont pas présents dans le matériau initial issus par exemple de la contre-pièce.

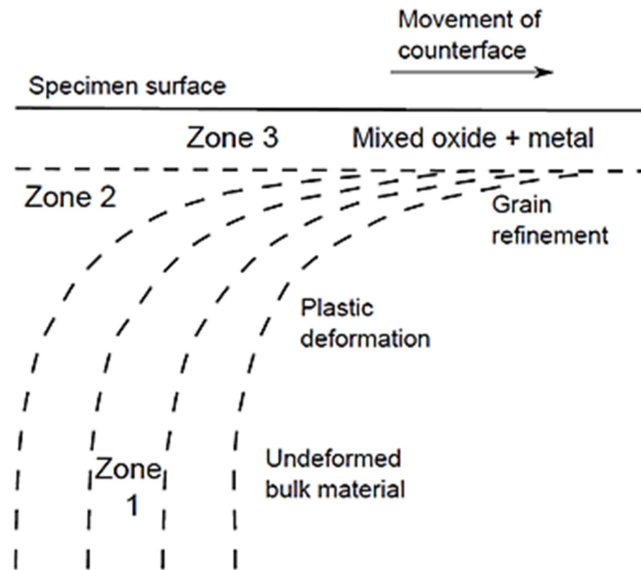


Figure 5 : Schéma de la déformation plastique en subsurface d'un métal usé dans un régime d'usure sévère [23]

II.3.3. Influence de la corrosion sur les conditions de frottement et d'usure

La corrosion provoque [19] :

- la modification de la composition et, donc, des propriétés mécaniques de la surface : c'est le cas lorsqu'une couche d'oxyde se forme.
- la formation d'oxydes ou de produits de corrosion en surface qui peut être à l'origine de la création ou de la modification d'un troisième corps, ce qui peut affecter considérablement les conditions de frottement et le régime d'usure. Mais certains types de troisième corps peuvent avoir un effet de « lubrification » et de réduction de l'usure mécanique.
- dans les milieux agressifs, une modification de la composition et des propriétés de surface qui peut également intervenir pour des alliages, ou des matériaux non homogènes, par dissolution sélective d'un composant ou d'une phase.

Reprenons l'exemple de l'indenteur chimiquement inerte glissant sur une surface métallique passivable exposée à un milieu corrosif. En l'absence de frottement, l'alliage tend à se passiver dans le milieu. Sous frottement, l'alliage subit un processus de tribocorrosion où interviennent dépassivation mécanique par frottement et repassivation entre deux pas.

Le frottement peut modifier la réactivité de surface et sa résistance à la corrosion et, en retour, la corrosion peut agir indirectement sur les propriétés mécaniques de la zone frottée.

Finalement, la corrosion influence la morphologie de la surface : en modifiant la rugosité, la corrosion peut changer les conditions du contact et, de cette manière, avoir une influence sur les conditions de frottement et d'usure.

II.3.4. Secteurs d'activités concernés

Les phénomènes de tribocorrosion se rencontrent dans un grand nombre de secteurs.

Dans l'industrie nucléaire la tribocorrosion est particulièrement prise en compte car elle peut empêcher le fonctionnement des systèmes de sécurité qui ne sont actifs qu'en cas d'urgence et doivent alors impérativement être opérationnels malgré de longues périodes d'immobilité. Les pompes des circuits de refroidissement sont également concernées.

Dans l'aérospatial, la tribocorrosion peut poser problème au niveau des moteurs d'avions, des tuyères de fusées et des systèmes hydrauliques.

Du côté des industries pétro-chimiques et technologies marines, l'érosion-corrosion affecte les performances et la sécurité des équipements de transport des fluides (conduites, pipe-lines, valves et pompes).

La tribocorrosion peut également affecter les procédés d'usinage, de meulage, de polissage... dans l'industrie mécanique. Le rendement des machines et l'usure de l'outillage d'usinage varient avec les propriétés chimiques des fluides ou des lubrifiants utilisés.

Finalement, le secteur automobile présente de nombreuses pièces en mouvement qui peuvent être sujettes à la tribocorrosion (valves, chemises de cylindres, roulement des freins).

La tribocorrosion est donc un phénomène très présent et d'une importance économique considérable affectant de nombreux secteurs industriels.

III. Matériaux et microstructures d'intérêt dans le contexte de la tribocorrosion

III.1. Intérêt des traitements de surface et de la projection thermique en particulier

Nous venons de voir que les phénomènes d'usure couplés aux problèmes de corrosion affectent de nombreux secteurs industriels. Un mauvais frottement accompagné d'usure entraîne un gaspillage conséquent d'énergie et parfois une pollution de l'environnement. Des lubrifiants avancés peuvent alors être employés pour améliorer les propriétés de frottement et de résistance à l'usure en vue d'augmenter la longévité des pièces. Il est également possible de réaliser des revêtements protecteurs par traitements de surface sur les pièces fragiles avec des matériaux ou des associations de matériaux (composites) aux propriétés tribologiques adaptées [24].

III.1.1. Traitements de surface par couverture

On distingue une grande variété de traitements de surface par couverture et chaque procédé possède ses particularités (température, oxydation, etc...) (Figure 6). Les principaux procédés de traitement de surfaces par couverture peuvent être classés en deux catégories [25] :

- Les procédés par voie humide : dépôt chimique, électrochimique, électrolytique, sol-gel, etc...
- Les procédés par voie sèche : ablation laser, CVD (chemical vapor deposition), PVD (Physical Vapor Deposition), PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), projection thermique, etc...

Les procédés PVD ou CVD permettent de réaliser des films minces (d'une dizaine de nanomètres à une dizaine de micromètres) très utilisés dans le cadre des revêtements résistants à l'usure et à la corrosion. Ces procédés de dépôts permettent de contrôler parfaitement la structure et offrent une grande densité au revêtement grâce à un mode de construction au niveau atomique. Cependant, ce type de procédé nécessite une réalisation sous vide engendrant des coûts plus élevés. De plus, pour améliorer les performances de résistance à l'usure des pièces, les dépôts doivent présenter une certaine épaisseur.

Nous nous orientons donc vers les procédés de projection thermique qui permettent d'obtenir des dépôts épais allant jusqu'au millimètre pour des coûts de production plus réduits,

des rendements importants, et une grande diversité de matériaux projetables (métaux, céramiques, composites...).

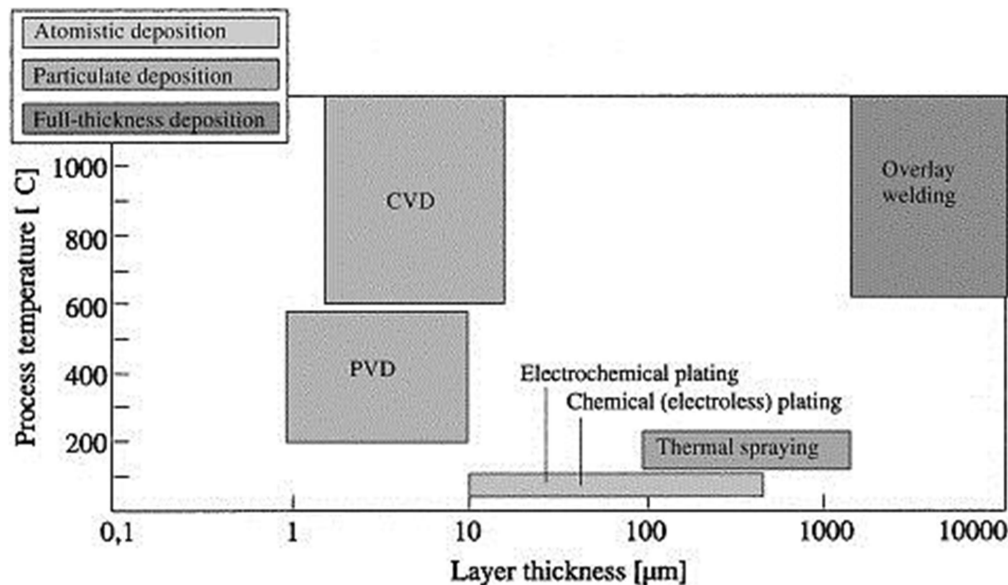


Figure 6 : Présentation des différents procédés de revêtement de surface en fonction de l'épaisseur des dépôts et des températures subies en surface des substrats [26]

III.1.2. La projection thermique

C'est en observant l'impact d'une balle de plomb tirée par l'un de ses enfants sur un mur en ciment que l'idée vint à l'inventeur suisse Max Ulrich Schoop de projeter du plomb fondu avec un vaporisateur [27]. La projection thermique a débuté ainsi en 1909 lorsqu'il utilisa une flamme comme source de chaleur pour fondre un matériau pulvérulent entraînant la soumission des premiers brevets pour la réalisation de revêtements métalliques denses [28][29][30]. La projection thermique se développa rapidement donnant lieu aux premières applications industrielles en 1914 d'abord dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), puis dans le domaine de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium) puis de la décoration (revêtements de bronze) [31]. Depuis, la projection thermique n'a pas cessé d'évoluer et de se développer afin d'élargir son champ d'application. Le domaine d'application de la projection thermique s'est élargi à l'industrie mécanique puis aéronautique après la seconde guerre mondiale. De nouveaux procédés (plasma, canon à détonation, HVOF High Velocity Oxygen Fuel...) associés à la diversification des matériaux projetés (céramiques, carbures, composites, superalliages...) ont ensuite été développés pour répondre aux exigences croissantes de propriétés de surface spécifiques et d'emploi en conditions sévères. La Figure 7 illustre cette évolution technologique.

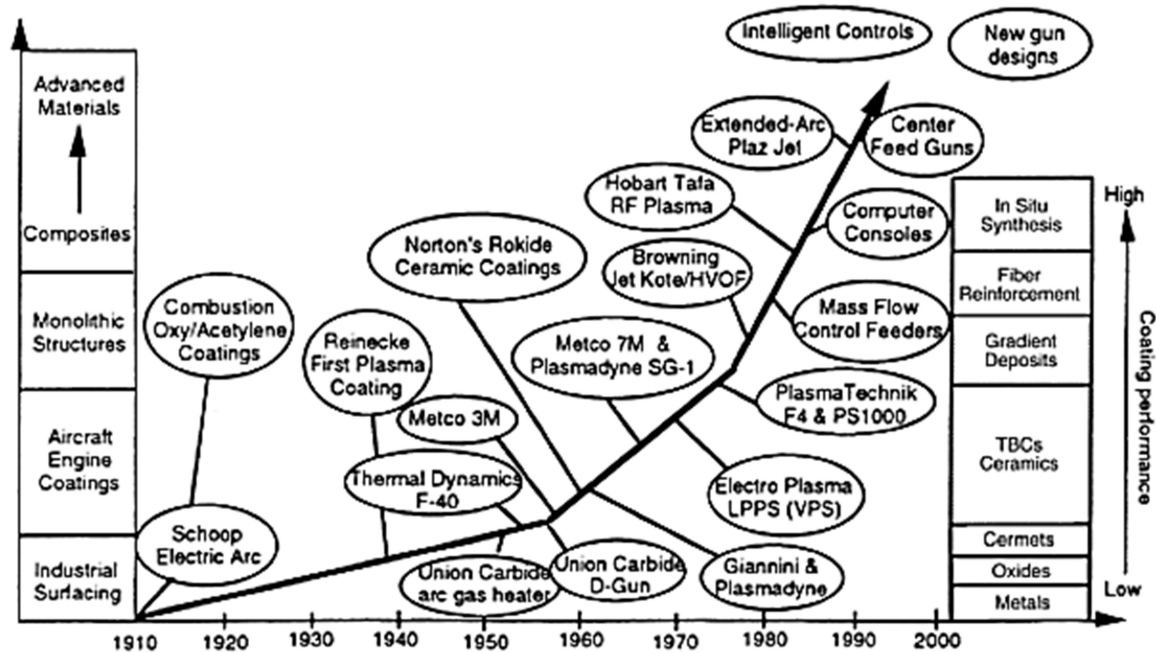


Figure 7 : Développement de la projection thermique à travers l'évolution des équipements, procédés et matériaux projetés [32]

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés qui consistent à introduire un matériau d'apport dans une source de chaleur afin de l'amener dans un état fondu ou semi-fondu et à l'accélérer afin qu'il s'étale en impactant sur la surface à revêtir. Le dépôt se construit ainsi par empilement successif de lamelles. Il faut donc une source d'énergie suffisamment puissante pour obtenir la fusion rapide du matériau et un jet gazeux suffisamment important pour véhiculer les particules et permettre leur étalement. Différentes sources d'énergie sont donc utilisables en projection : énergie chimique de combustion (projection flamme), énergie de la décharge électrique (projection plasma) [33].

Le principal avantage de la projection thermique est son faible coût. Parmi les différents modes de projection, le procédé de projection dans l'air à pression atmosphérique (APS- Atmospheric Plasma Spraying) est le premier à avoir été développé industriellement et est le plus répandu dans le tissu industriel en tant que procédé le plus économique. La projection thermique présente d'autres avantages tels que la diversité de matériaux pouvant être projetés (tout matériau présentant une fusion congruente et une température de vaporisation supérieure d'au moins 200°C à sa température de fusion peut être projeté par l'une ou l'autre des techniques de projection existantes), la faible transmission de chaleur à la pièce à revêtir par rapport aux autres procédés, le taux de dépôt pouvant être élevé, le contrôle de la structure du dépôt via les conditions opératoires [24][34] ...

III.2. Les matériaux dans le cadre de leurs applications industrielles

Cette approche globale des matériaux est développée en considérant la projection thermique comme principal moyen de réalisation.

III.2.1. Fonctions d'usage

La projection thermique offre un éventail important de revêtements protecteurs ou fonctionnels pouvant être déposés sur des matériaux très différents. En principe tous les matériaux métalliques et céramiques peuvent être déposés par ce procédé à la condition qu'ils puissent être fondus sans subir de modifications indésirables telles qu'une décomposition ou une sublimation. Des combinaisons très nombreuses de matériaux formant des composites peuvent être imaginées. Le choix des matériaux est avant tout déterminé par la fonction requise et les conditions de fonctionnement.

Les Tableau 6 et Tableau 7 donnent un aperçu des nombreuses applications industrielles reliées au procédé de projection thermique selon les types de matériaux envisagés.

Le Tableau 8 met en avant les principales fonctions recherchées dans l'emploi des revêtements de projection thermique. Ils offrent principalement une amélioration en :

- résistance à l'usure (abrasion, érosion, *scuffing*, adhésion, *anti-fretting*) et réduction des coefficients de frottement
- résistance thermique (barrières thermiques)
- débattement (augmentation du rendement des machines tournantes par optimisation des jeux) et contrôle dimensionnel
- résistance à la corrosion (gaz chauds, milieux liquides) et à l'oxydation
- propriétés électriques (résistance et conductivité)

D'autres fonctions telles que la catalyse, l'aspect décoratif, la bio-activité et biocompatibilité, la réduction des vibrations et du bruit, l'aspect réflecteur, la conductivité et supraconductivité peuvent également être citées [26][32].

Les propriétés des dépôts diffèrent sensiblement de celles des matériaux massifs de même composition chimique produits par frittage par exemple. Les grandes vitesses de trempe obtenues lors de la projection thermique permettent de figer les matériaux projetés dans un état métastable. Les propriétés mécaniques peuvent donc différer sensiblement de celles des matériaux massifs frittés ou obtenus par des procédés conventionnels. Cependant, les propriétés

d'équilibre thermochimique des matériaux des dépôts peuvent être à nouveau atteintes par un traitement thermique à haute température.

Tableau 6 : Aperçu des principales applications industrielles et matériaux d'intérêt dans le cadre de la projection thermique [26]

	Métaux					Alliages					Carbures				Céramiques							
	Si	Cu	Ti	Al	Mo	MCrAlY	NiCr	Tribalov	Stellites	CuAl	CoCr	WC-Co	WC-Co-Cr	WC-Co-NiCr	WC-Ni	Hydroxyapatit	Al ₂ O ₃ -MgO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
Aéronautique			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X	X		X	X
Médical			X								X					X		X		X		X
Industrie papetière		X			X		X				X	X	X		X			X	X		X	
Textile							X					X	X		X			X	X		X	
Automobile		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X	X	X		X	X
Electronique	X	X	X	X						X			X	X			X	X	X	X	X	X
Energie		X			X	X	X	X	X		X	X	X	X				X	X	X		X
Sidérurgie, pompes et chaudières	X			X	X	X	X	X	X		X	X	X	X			X	X	X		X	X

Tableau 7 : Couches de projection thermique employées dans les différents secteurs industriels [32]

Industry sector	Carbides	Self-fluxing	Iron and steel	Nickel alloys	Superalloys	MCrAlY	Cobalt alloys	Nonferrous
Aero gas turbine	X		X	X	X	X	X	X
Agriculture			X	X				X
Architectural	X	X						X
Automotive engines	X			X		X	X	X
Business equipment								
Cement and structural clays		X	X	X	X			X
Chemical processing			X	X			X	X
Copper and brass mills			X	X	X	X	X	
Defense and aerospace	X	X	X	X	X	X	X	X
Diesel engines	X		X	X				
Electrical and electronic								
Electric utilities		X	X	X			X	X
Food processing		X	X					
Forging		X	X	X	X		X	
Glass manufacture	X		X					
Hydro-steam turbine	X		X	X	X		X	X
Iron and steel casting		X	X	X				X
Iron and steel manufacture		X	X	X	X		X	X
Medical								X
Mining, construction, and dredging		X	X					X
Nuclear								
Oil and gas exploration		X	X	X			X	X
Printing equipment								X
Pulp and paper		X	X	X				X
Railroad		X	X	X				X
Rock products		X	X	X				X
Rubber and plastics manufacture		X	X	X			X	
Screening			X					
Ship and boat manufacture/repair			X	X				X
Land-based gas turbine	X		X	X	X	X	X	X
Steel rolling mills		X	X	X			X	X
Textile			X					
Transportation, non-engine			X	X				X

Source: Frank Hermanek

Tableau 8 : Propriétés des revêtements de projection thermique reliées à différents secteurs industriels [32]

Industry sector	Wear					Thermal barrier	Clearance control			Corrosion/oxidation	Electrical	
	Abrasive	Adhesive	Fretting	Erosion	Cavitation	Impact	Abradable	Abrasive	Restoration		Resistance	Conductivity
Aero gas turbines	X	X	X	X			X	X	X	X		
Agriculture	X			X		X			X			
Architectural	X			X		X			X			
Automotive engines	X	X		X		X	X	X	X	X	X	
Business equipment	X	X	X						X	X		
Cement and structural clays	X					X			X			
Chemical processing	X			X					X	X		
Copper and brass mills	X								X	X		
Defense and aerospace	X	X	X	X	X	X	X		X			
Diesel engines	X	X		X		X			X			
Electrical and electronic												
Electric utilities	X	X		X	X	X			X	X		
Food processing	X	X				X			X	X		
Forging	X	X				X			X	X		
Glass manufacture	X	X							X	X		
Hydro-steam turbines	X	X	X	X	X	X			X	X		
Iron and steel casting	X			X		X			X	X		
Iron and steel manufacture	X			X		X			X	X		
Medical	X		X									
Mining, construction, and dredging	X			X	X	X			X	X		
Nuclear		X		X					X	X		
Oil and gas exploration	X	X				X			X	X		
Printing equipment	X	X							X			
Pulp and paper	X	X			X	X			X	X		X
Railroad	X	X				X			X	X		
Rock products	X	X				X			X	X		
Rubber and plastics manufacture	X			X		X			X	X		
Screening	X					X			X	X		
Ship and boat manufacture/repair				X					X	X		
Land-based gas turbines	X	X	X	X			X	X	X	X		
Steel rolling mills	X	X				X			X	X		
Textile	X								X	X		
Transportation, non-engine	X	X				X			X	X	X	

Source: Frank Hiermanek

III.2.2. Les matériaux de revêtement par projection plasma

La projection plasma permet donc de traiter un nombre varié de matériaux. En effet, les hautes températures (10 000 – 12 000 K) et les hautes vitesses (400 – 2000 m/s) du jet permettent notamment de projeter des matériaux à haut point de fusion.

Dans ce qui suit, les spécificités des principaux matériaux projetés sont développées de manière globale au travers de 5 grandes catégories : les borures, les carbures, les métaux, les alliages, et les oxydes.

III.2.2.1. Les borures

Ce sont des matériaux très durs en règle générale, ils résistent donc bien à l'usure. La présence de bore leur confère un haut pouvoir de capture neutronique, propriété très intéressante dans le cadre d'applications nucléaires. Certains d'entre eux peuvent également présenter de bonnes propriétés thermiques. Malheureusement ces matériaux s'avèrent très difficiles à projeter. En effet, ils ont tendance à se décomposer au cours de la projection et certains sont sensibles à l'oxydation.

Voici quelques exemples de borures principalement employés dans le cadre de l'amélioration des propriétés mécaniques :

FeB et Fe₂B [35], TiB₂ [36][37], CrB et CrB₂ [38], ZrB₂ [39], B₄C [40],[41]

III.2.2.2. Les carbures et les cermets base carbure

Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes dans les domaines de l'usure et des hautes températures.

Notons que les carbures ont tendance à se décomposer (décarburation) lors de la projection. Pour pallier ce problème, on rajoute souvent (enrobage, frittage, atomisation) aux grains de carbures un liant métallique (Co, Ni, Cr). Ce liant (7 à 20% en poids) tend à diminuer la résistance à l'usure du carbure, mais augmente la résistance mécanique et la résistance aux chocs thermiques de l'ensemble [41].

Voici quelques caractéristiques des principaux carbures que l'on peut rencontrer :

- ***TiC***

C'est un matériau léger, très dur et résistant bien à la corrosion. Il est souvent employé en tant que renfort dans les dépôts composites et revêtements durs sur substrats métalliques [42][43][44].

- ***Système WC***

En règle générale, ils présentent une bonne résistance à l'usure érosive et à l'abrasion. Ces carbures réfractaires sont utilisés pour des pièces travaillant en température (jusqu'à 500°C environ). Ils sont très souvent associés à un liant (Ni ou Co) pour faciliter la projection atmosphérique en enrobant les poudres pour diminuer la décomposition du carbure. Ils peuvent également être projetés seuls sous pression réduite ou atmosphère contrôlée afin d'éviter la décomposition, l'oxydation, etc., qui entraînent une composition de dépôt différente de celle des poudres de départ [45][46][47]. Ces transformations peuvent être souhaitées dans certains cas si elles sont maîtrisées [48].

- ***Système Cr-C***

Les carbures de chrome, tels que le Cr_3C_2 , présentent des propriétés semblables aux carbures de tungstène avec une meilleure résistance à l'oxydation et à la corrosion [47].

Ils peuvent être utilisés avec un liant NiCr dans des proportions (80/20 en poids) conduisant à des températures de service allant jusqu'à 870°C, couplant bonne résistance à l'usure et à l'oxydation [49][50].

- ***B₄C***

C'est un matériau de très grande dureté. Il a également un pouvoir de capture neutronique important et une bonne résistance aux agents chimiques mais une faible résistance aux chocs thermiques. C'est un matériau de faible densité surtout utilisé à des fins militaires [51][52].

- ***SiC***

Ce matériau est très difficile à projeter en atmosphère naturelle, il est sensible à l'oxydation et soumis à une importante décomposition. Cependant, il possède une grande dureté (abrasifs) conduisant à une très bonne résistance à l'usure [53].

III.2.2.3. Les métaux

La plupart des métaux et alliages peuvent être projetés par plasma que ce soit à l'air ou sous vide si l'oxydation doit être évitée. Parmi les métaux projetés, on trouve principalement :

- **Le cuivre et l'aluminium** pour leur bonne conductivité électrique et thermique [32].
- **Le molybdène**, résistant et dur, présente une bonne résistance à l'usure mais est sensible à l'oxydation pour des températures excédant 650°C. Ces oxydes peuvent parfois être appréciés en raison de leur faible coefficient de frottement et de leur participation à la dureté globale des revêtements. Il peut être employé comme couche d'accrochage car il présente une excellente adhérence sur les substrats métalliques et particulièrement l'acier [54][55].
- **Le tungstène** est un matériau dur présentant des propriétés anti-usure. Il est cependant fragile mais présente un point de fusion très élevé et une faible pression de vapeur ce qui en fait un bon candidat pour la technologie des réacteurs à fusion. Il est sensible à l'oxydation (création de WO_2) et donc difficile à projeter seul à l'air mais peut être projeté sous atmosphère contrôlée [56][57][58].

III.2.2.4. Les alliages

Les alliages métalliques sont très utilisés en projection. Certains de ces matériaux peuvent être employés seuls tandis que d'autres servent souvent de couche d'accroche entre le substrat et le dépôt aux propriétés désirées. Leurs propriétés principales sont la résistance à l'oxydation, la conductivité thermique et électrique et la résistance à l'usure et à l'érosion [59].

Parmi les principaux alliages on trouve :

- **Les MCrAlY où M est un métal tel que Ni, Co, Cr, Fe ou leur mélange**

Ils présentent une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion haute température. Ils sont excellents en tant que couches de liaison résistante à la corrosion et sont très utilisés en tant que couche d'accroche des barrières thermiques [60][61].

- **Les alliages à base de nickel**

Les alliages tels que NiAl sont surtout employés pour créer une adhérence élevée entre le dépôt final et le substrat. Lors de la projection, une réaction exothermique entre Ni et Al va former des phases intermétalliques ($NiAl_3$, $NiAl_2$ et NiAl) qui procurent une excellente

adhérence. L'ajout supplémentaire de chrome par exemple apporte une bonne résistance à l'oxydation [41][62].

- ***Les alliages à base cobalt***

Ces alliages sont plus connus sous le nom de stellites ou tribaloy. Ces sont des alliages à base cobalt pouvant contenir W, Cr, C, Ni, Si, Mo, Fe.

Ces alliages présentent d'excellentes propriétés dans le domaine de l'usure. Ils ont une excellente résistance à l'abrasion, l'érosion mais également à la corrosion et à l'oxydation ce qui les rend adaptables à de nombreux environnements. A température élevée, ils conservent ces propriétés tout en présentant un haut degré de dureté [63][64].

- ***Les alliages à base fer***

Ces alliages peuvent être classés en plusieurs catégories : aciers perlitiques, aciers austénitiques, aciers martensitiques et aciers fortement alliés. Les principaux éléments d'alliage sont ici Mo, Ni, Cr, et C. Les matériaux les plus souples, ferritiques par exemple, sont principalement employés dans un but de réparation tandis que les matériaux plus durs, martensitiques par exemple, offrent une certaine résistance à l'usure. Ces alliages ne possèdent cependant qu'une résistance faible à l'oxydation et au fluage [65][66].

III.2.2.5. Les oxydes

Ils présentent d'excellentes propriétés mécaniques, dureté, résistance à l'usure, et une excellente stabilité chimique, de bonnes propriétés thermiques, et un faible prix de revient. Cependant, ces matériaux accusent une fragilité et de faibles valeurs de coefficient de dilatation thermique, conductivité thermique, résistance mécanique, et une plus faible adhérence aux substrats [65].

- ***L'alumine Al_2O_3***

L'alumine est un matériau céramique très important ayant de nombreuses applications technologiques établies. Elle présente une dureté et un point de fusion élevés. Ainsi, elle présente une bonne résistance à l'usure associée à une bonne stabilité à haute température et une certaine inertie chimique. Elle est également un excellent isolant diélectrique [67]. On trouvera l'alumine dans la nature principalement sous forme de corindon dans sa phase stable α . L'alumine se présente essentiellement sous forme γ après projection en raison de la vitesse de trempe élevée des particules fondues induite par le procédé [68]. L'alumine existe également sous de nombreuses phases métastables β , δ , ν , η , κ , et ξ . Cependant la présence de la phase α

dans les dépôts peut être désirée en raison de ses meilleures propriétés vis-à-vis de l'usure [69]. L'alumine est souvent utilisée avec un ajout d'oxyde de titane. Augmenter la teneur en TiO_2 améliore la ténacité des dépôts mais réduit la dureté et le coefficient de frottement entraînant la diminution de la résistance à l'usure. Un compromis consiste à ajouter seulement une faible quantité de TiO_2 afin d'améliorer la densité et l'adhérence des dépôts et produire un état de surface particulièrement lisse réduisant le nombre d'étapes de post traitement qui peuvent faire suite au dépôt [68][70].

- **La zircone ZrO_2**

Elle présente une bonne résistance à l'usure mais surtout une conductivité thermique exceptionnellement faible. Elle est donc principalement employée dans les barrières thermiques. Cependant elle est également dotée des qualités essentielles d'un matériau résistant à l'usure, avec une bonne dureté et inertie chimique et a donc fait l'objet d'un certain nombre d'études dans le domaine tribologique dans les dernières décennies [71][72][73][74][75].

La zircone existe sous plusieurs formes structurales : monoclinique, quadratique, cubique. La transformation monoclinique \rightarrow quadratique, de type martensitique, s'effectue vers 1000°C avec une dilatation de volume de 4 à 9%. Ce phénomène rend impossible l'utilisation de la zircone seule. Il faut donc introduire un ajout pour stabiliser sous forme cubique cette zircone (20%_m ou MgO , 4 à 5%_m Y_2O_3). On ne stabilise pas ainsi totalement la zircone sous forme cubique, on obtient une microstructure caractérisée par une dispersion de petites particules tétraogonales noyées dans une matrice cubique. Cette zircone partiellement stabilisée PSZ est alors remarquable par sa résistance aux chocs thermiques, ainsi que pour ses propriétés mécaniques supérieures à certaines zircones totalement stabilisées TSZ en raison de deux mécanismes : le renforcement par changement de phase et le renforcement par microfissuration [41][76] [77].

- **L'oxyde de chrome Cr_2O_3**

Il donne des dépôts extrêmement durs avec une excellente résistance à l'usure. Ces revêtements sont principalement employés quand une résistance à la corrosion et une résistance à l'abrasion sont recherchées dans un même temps. La principale limite de ces revêtements est alors le taux d'érosion assez élevé lié à la nature fragile de l'oxyde [78][79][80]. Les propriétés tribologiques de ces revêtements ont été largement étudiées, notamment en température ; cependant leur comportement en frottement à sec n'est pas suffisant pour de nombreuses applications où ils doivent être associés à des lubrifiants solides adaptés aux conditions sévères d'utilisation [65][81][82].

- ***L'oxyde de titane TiO_2***

Il est relativement résistant à l'usure grâce à sa bonne dureté et il présente une bonne ténacité et une bonne adhérence. Sa relative porosité peut être un atout pour maintenir l'efficacité des lubrifiants. L'oxyde de titane peut alors être utilisé seul ou en association avec d'autres composés tels que l'alumine [65][83][84]. Sa propriété la plus connue reste cependant la photocatalyse liée à de nombreuses applications environnementales telles que la dépollution dans le cas des dépôts projetés [85][86][87].

Le Tableau 9 qui suit propose un récapitulatif sur les principaux matériaux mis en forme par projection thermique. Il reprend leurs propriétés spécifiques, quelques exemples d'applications dans le domaine de la projection thermique et quelques températures maximales de service informatives issues de données commerciales.

Tableau 9 : Récapitulatif des principales propriétés, applications et température de service des grandes classes de matériaux en projection thermique [4][7][13][26][41][88][89][90][91][92]

	Matériaux	Propriétés	Applications en projection thermique	Température maximale de service
Métaux purs	Cu	Excellente conductivité électrique et thermique	Réparation de pièces en alliage à base de cuivre	
	Ti	Biocompatibilité Résistance à la corrosion	Applications médicales Sous couche pour revêtements d'hydroxyapatite	425°C
	Al	Bonne conductivité électrique et thermique Résistance à la corrosion Ductile	Réparation de pièces en alliage d'aluminium et magnésium	
	Mo	Résistant et dur avec d'excellentes propriétés de glissement		
Alliages	MCrAlY	Base Cobalt (M = Co) : Excellente résistance à l'oxydation, la corrosion haute température et la sulfuration	Couche de liaison résistante à la corrosion	850°C
	MCrAlY	Base Ni-Co (M = Ni,Co) : Excellente résistance à l'oxydation haute température et à la corrosion à chaud	Excellente couche de liaison résistante à la corrosion	1050°C
	MCrAlY	Base Nickel (M = Ni) : Excellente résistance à l'oxydation haute température	Couche d'accrochage de barrière thermique et céramiques oxydes abrasables Dans les composant de moteurs à turbine, appareils de traitement thermique, collecteurs d'échappement et conduits pour sa résistance à la corrosion haute température	1050°C
	NiCr	Densité Résistance à l'oxydation élevée	Couches d'accrochage	980°C

	Matériaux	Propriétés	Applications en projection thermique	Température maximale de service
Alliages	NiAl	Dense Résistant à l'oxydation et à l'abrasion Excellente adhérence due à une réaction en cours de projection	Matériau de liaison (en projection thermique)	800°C
	NiCrAl	Résistance à la corrosion et à l'oxydation à température élevée Adhérence		980°C
	NiMoAl	Revêtement assez dur Tenace Bonne résistance à l'érosion et à l'impact	Revêtement de roulements, éléments de machine, portées de roulements, vannes	
	Tribaloy	Excellent dans le domaine de l'usure par glissement à haute température Autolubrifiant Résistance aux environnements corrosifs tels que HCl, H ₂ SO ₄ , HCO ₂ H et eau salée		800°C
	Stellite	Résistance à l'abrasion, au fretting et à l'érosion particulière	Restauration de surface de pièces usées ou endommagées en alliages de cobalt Employé dans les chambres de combustion et profils de turbines	840°C
	CuAl	Oxydation modérée Résistance à l'usure et au fretting Bonne propriétés de fonctionnement à sec	Montage et réparation de pièces en alliage à base cuivre Généralement utilisé dans les pompes (contrôle de la cavitation), guide de piston, levier de vitesses, fourchette de boîte, joint d'étanchéité de compresseur à air	

	Matériaux	Propriétés	Applications en projection thermique	Température maximale de service
Carbures	WC-Co	Bonne résistance à l'usure, abrasion, fretting, érosion et usure par glissement en environnement sec Revêtements denses et durs	Pièces de machines, carters de pompes, etc	500°C
	WC-Co-Cr	Résistance à l'usure (abrasion, érosion, fretting) et à la corrosion Résistance à l'usure en milieu humide corrosif	Alternative au chrome dur Trains d'atterrissage, arbres mécaniques, actionneurs, joints de pompe, vannes...	500°C
	WC-Co-NiCr	Résistance à la corrosion et à l'abrasion	Alternative au chrome dur Rouleaux de fabrication du papier, piston de compresseur, soupape de décharge, joint de pompe...	500°C
	WC-Ni	Résistance à l'usure, à l'abrasion, au frottement et à l'usure de glissement Résiste mieux à la corrosion que WC-Co, avec une dureté plus élevée mais une ténacité inférieure	Clapet à bille, soupape à tiroir, équipements de champ pétrolier Sans cobalt, il peut donc être utilisé en environnement radioactif	500°C
	Cr ₃ C ₂	Microdureté élevée Résistance à l'usure à température élevée	Matrices de formage à chaud, mandrins, vannes hydrauliques, pièces de machine	535°C
	Cr ₃ C ₂ -NiCr	Les propriétés varient selon la proportion (Cr ₂ O ₃ /liant NiCr) de l'ordre de (80/20), (75/25) ou (85/15) Résistance à l'usure et à l'oxydation Résistance à l'abrasion, l'érosion particulière, la tribocorrosion	Composants de turbine, matrices de formage et outils de forgeage	870°C

	Matériaux	Propriétés	Applications en projection thermique	Température maximale de service
Oxydes	Al ₂ O ₃	Excellente Isolation thermique et diélectrique Résistance à l'usure, inertie chimique, stable à haute température	Production en électronique et semi-conducteurs, implants biomédicaux	1650°C
	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Résistance à l'abrasion, à l'usure par glissement, au frottement, à l'oxydation, aux acides et aux alcalins Le titane ajoute de la ténacité mais diminue la dureté		
	TiO ₂	Résistant à l'usure par glissement et à de nombreux médias corrosifs Lubrifiant Bonne ténacité Conductivité électrique modérée	Fabrication de cible de pulvérisation, revêtements décoratifs, mandrins, capteur d'oxygène, implants biomédicaux	540°C
	Cr ₂ O ₃	Dur, résistant à l'usure, chimiquement inerte	Pièces de frottement à sec	540°C
	ZrO ₂ -MgO/Y ₂ O ₃	Barrière thermique, faible conductivité thermique, point de fusion élevé Résistant à l'érosion haute température, mouillage du métal liquide	Composants de la partie chaude de turbine, moule de métal en fusion et auges, outillage de forgeage	900 à 1350°C

III.3. Impact de la microstructure sur les propriétés des revêtements

III.3.1. Les différents types de revêtements

Un revêtement conçu pour réduire le frottement doit être constitué d'un matériau dur, nécessaire à la protection contre l'usure, associé à une couche superficielle de lubrifiant (solide ou fluide) conduisant à une réduction du coefficient de frottement. Le revêtement doit également adhérer fortement au substrat pour éviter tout décollement ou changement de dimension sous la contrainte du contact. De plus, si le système en fonctionnement est soumis à des contraintes diverses (thermiques, mécaniques,...) entraînant des déformations significatives, la ductilité du revêtement doit être analogue à celle du substrat afin d'éviter un endommagement mécanique (fissures, décollement...) du revêtement tribologique. Les effets négatifs résultant d'une différence trop importante entre la ductilité du substrat et celle du matériau possédant les propriétés tribologiques appropriées peuvent être réduits ou annulés en utilisant par exemple un revêtement multicouche avec une adaptation ou un passage progressif des propriétés du substrat à celles de la couche tribologique la plus superficielle [13].

La plupart des structures présentées ci-après sont élaborées par les technologies de revêtement en couches minces tels que la PVD, la CVD. Elles peuvent néanmoins inspirer la réalisation de revêtement épais. Trois types de revêtements sont fréquemment rencontrés en tribologie [4][9][26] :

- ***Couches simples***

Elles ne contiennent qu'une phase structurale appliquée directement sur la surface du substrat. Cependant, la plupart du temps, une couche intermédiaire est nécessaire pour augmenter l'adhérence au substrat. De plus, de nombreuses applications nécessitent de combiner plusieurs fonctions (faible coefficient de frottement, grande résistance à l'usure...) ce qui n'est pas forcément permis par ces couches à simple composant.

- ***Sandwichs***

Ces revêtements sont constitués de plusieurs couches de compositions différentes.

- ***Couches à gradient de composition ou de structure***

Elles améliorent la capacité de charge en offrant des transitions mécaniques douces en partant des couches dures et rigides vers un substrat mou et flexible. Ainsi, la charge de contact peut être distribuée sur toute la surface, ce qui réduit les contraintes de contact maximales et les contraintes à l'interface couche-substrat.

D'autres types de revêtements peuvent également être réalisés :

- ***Couches multiples***

Elles ont une structure périodique répétée de couches de deux matériaux ou plus. Les revêtements faits de couches multiples ont montré une dureté et une ténacité plus importantes que les couches homogènes d'un même matériau. Une des explications à cette amélioration résulte de la structure lamellaire qui limite le glissement des dislocations et ainsi la propagation des fissures.

- ***Superlattice***

Ces sont des couches multiples de matériaux de structures proches qui tendent à former des cristaux colonnaires qui traversent la couche entière. Ceci est permis par l'épaisseur de chaque lamelle, suffisamment fine, typiquement de 5 à 25 nm. Ce type de structures peut améliorer la dureté aussi bien que la ténacité, comparé aux simples couches d'un même matériau.

- ***Couches nanostructurées***

Elles incluent les films nanostructurés (avec des grains de taille nanométrique) et les films composites avec une phase amorphe incluant des phases cristallisées. Dureté et ténacité sont généralement augmentées en diminuant la taille des grains.

- ***Couches à multi-composants***

Elles sont composées de 2 constituants ou plus sous forme de grains, particules ou fibres, qui offrent de grandes possibilités pour améliorer les propriétés tribologiques. Les recherches sont focalisées sur les mélanges de céramiques qui permettent une bonne amélioration des propriétés telles que la dureté haute température, la résistance à l'oxydation et la résistance aux chocs.

- ***Adaptative (chameleon)***

Ces revêtements ont des propriétés capables de s'adapter aux changements de conditions opératoires. La chimie de surface, la structure et le comportement mécaniques de ces couches peuvent changer en fonction de la charge appliquée et de l'environnement pour maintenir des performances tribologiques optimales.

La Figure 8 illustre les différents types de structures précédemment décrits.

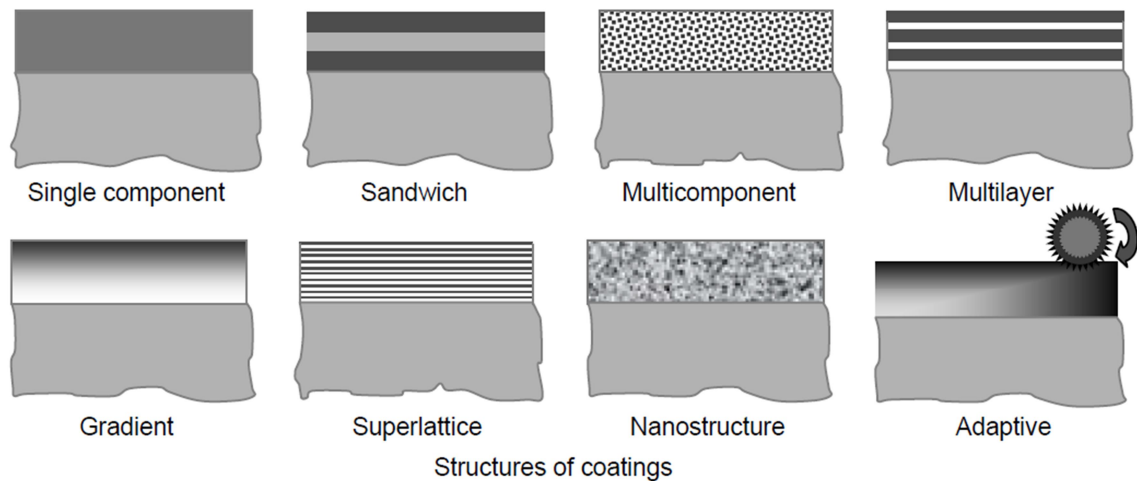


Figure 8 : Illustration des différentes structures de revêtements [9]

III.3.2. Influence des paramètres microstructuraux

III.3.2.1. Influence de la porosité

Les pores d'un matériau correspondent à l'ensemble des vides interstitiels, interconnectés ou non. La porosité peut être exprimée comme étant le rapport du volume de ces vides au volume total du milieu. Deux catégories de pores sont distinguées : les porosités ouvertes composées de vides intercommunicants connectés à la partie extérieure du matériau, et les porosités fermées, isolées à l'intérieur du matériau et ne permettant aucune perméabilité.

Le mode de formation du dépôt projeté par plasma induit de la porosité au sein du dépôt. Elle est généralement associée à un grand nombre de particules infondues ou resolidifiées piégées dans le dépôt ou à des fissurations inter ou intra-lamellaires survenant lors du refroidissement des lamelles. La porosité peut notamment affecter les propriétés tribologiques. En règle générale, elle est considérée comme indésirable cependant, en régime lubrifié, la rétention de lubrifiant au sein du réseau de porosité ouverte permet de fournir continuellement une lubrification au cours du frottement. Dans le cadre des barrières thermiques, elle est également appréciée car elle augmente encore les propriétés isolantes des matériaux employés, ainsi que la résistance aux chocs thermiques et à la fatigue face au cyclage thermique [32][93][94]. La porosité peut malgré tout s'avérer être un défaut critique. En tribologie, la présence de pores (en régime non lubrifié) entraîne une diminution de l'aire de contact réelle entre les surfaces du matériau et de la contrepièce engendrant ainsi une augmentation de la pression de contact. Des fissures apparaissent alors entre les pores entraînant la formation de débris d'usure qui peuvent devenir des agents abrasifs aggravant le phénomène. Il y a alors

diminution de la résistance à l'usure et augmentation du coefficient de frottement. La porosité peut également être responsable d'une faible cohésion entre particules entraînant des fissurations prématurées de la couche ou encore de la délamination et de l'écaillage. De plus, la porosité ouverte peut être interconnectée à l'interface de la couche permettant à un environnement corrosif d'attaquer en volume le matériau servant de base [32][95][96].

III.3.2.2. Influence de la rugosité

En projection plasma, la présence de défauts et de particules mal traitées et mal étalées entraîne la formation de dépôts de forte rugosité. La rugosité va fortement influencer le comportement au frottement et à l'usure en jouant notamment sur le mode de contact et le comportement du troisième corps. D'une part, la topographie de surface détermine l'aire réelle de contact (le contact s'effectuant sur les aspérités de surface) et donc la répartition des pressions superficielles. Une augmentation de la rugosité peut ainsi limiter les phénomènes d'adhésion en diminuant l'aire de contact. D'autre part, suivant la forme et l'orientation des rugosités, une rétention ou au contraire une circulation plus aisée du troisième corps (débris d'usure et lubrifiants) peut avoir lieu [97].

III.3.2.3. Influence des renforts (matériaux composites)

Les composites renforcés par particules, fibres ... ont été produits et employés dans de nombreuses applications. Les revêtements cermets résistants à l'usure à renforts particuliers tels que WC/Co, Cr₃C₂/NiCr, et TiC/NiC sont les plus courants et couvrent un large champ d'applications (protection de pièces de machinerie, d'outillage, de moteur...). En règle générale, l'incorporation de particules céramiques (renforts exogènes) au sein d'une matrice ductile augmente sa résistance à l'usure. Cependant, une fraction volumique de renforts trop importante peut entraîner une mauvaise cohésion avec la matrice et alors diminuer la résistance à l'usure.

Les renforts peuvent également être endogènes. Dans le cadre de la projection sous azote, la présence d'azote dissous au sein de la matrice peut entraîner une amélioration de la résistance à l'usure avec l'augmentation de la proportion des phases au sein de la matrice. Dans le cadre de la projection sous air, les particules métalliques réactives peuvent s'oxyder entraînant la présence d'oxydes au sein du dépôt. Les observations divergent alors : certains obtiennent une amélioration de la résistance à l'usure avec la présence d'oxydes au sein de la matrice, d'autres considèrent que la formation d'oxydes entre les lamelles peut affecter la liaison inter-lamellaire et diminuer la résistance à l'usure [32][95].

III.3.2.4. Influence de la taille des particules

La projection thermique s'oriente de plus en plus vers le développement de revêtements nanostructurés. En effet, leurs propriétés mécaniques sont supérieures à celles des revêtements classiques [98]. Cette observation serait reliée à la loi de Hall-Petch qui détermine la contrainte à partir de laquelle un matériau cristallin se déforme de manière irréversible selon la taille de son grain, il a été constaté d'une manière générale, que la diminution de la taille des particules tend vers une augmentation de la dureté, de la résistance à l'usure et de la ténacité [4][99].

IV. Le procédé de projection plasma

IV.1. Principe

La projection plasma (Figure 9) est un procédé permettant de déposer des matériaux finement divisés (poudres métalliques, céramiques...) sur une surface. Le matériau d'apport est fondu par une source de chaleur et projeté à une vitesse de 150 à 350 m/s sur le substrat à revêtir où il se solidifie. Le dépôt va adhérer mécaniquement au substrat et se former par un empilement de lamelles résultant de l'étalement et de la solidification des particules projetées. La source de chaleur est ici un plasma thermique généré par l'ionisation partielle d'un mélange de gaz plasmagènes par le biais d'un arc électrique initié et maintenu entre deux électrodes. Les poudres sont alors injectées radialement dans le jet de plasma par l'intermédiaire d'un gaz porteur. Le débit du gaz porteur doit être ajusté pour adapter la quantité de mouvement des particules à celle du jet de plasma, et ainsi permettre la pénétration des particules dans les régions chaudes du plasma. Cette technique de projection fonctionne parfaitement pour la projection de particules de taille micrométrique (10 – 100µm). De nos jours, les applications de la projection plasma concernent l'industrie aéronautique (35%), les turbines à gaz industrielles (25%), l'industrie automobile (15%) et de nombreux autres secteurs industriels (biomédical, sidérurgie, production d'énergie, etc). Le marché mondial actuel est de l'ordre de 3,5 milliards de dollars [100].

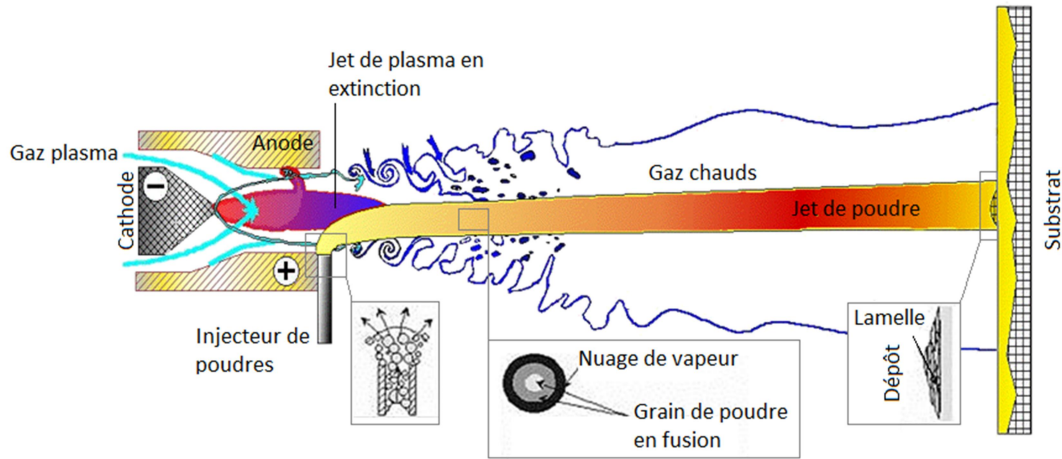


Figure 9 : Principe du procédé de projection plasma [101]

Les conditions d'utilisation des revêtements devenant de plus en plus sévères et spécifiques (cf chapitre 1 - § I), il devient nécessaire pour répondre à la demande industrielle et élargir les domaines d'application de produire de façon contrôlée et reproductible des dépôts présentant de nouvelles architectures avec une microstructure maîtrisée (cf chapitre 1 - § III) : dépôts nano-structurés, dépôts composites à structure bimodale.... Cependant, contrairement aux particules micrométriques de diamètre supérieur à 10 microns, les particules nanométriques peuvent difficilement être injectées dans le jet de plasma au moyen d'un gaz porteur du fait de leur faible inertie. Pour être injectées dans le jet de plasma, les particules doivent avoir une quantité de mouvement du même ordre de grandeur que le gaz plasmagène. Pour y parvenir, la vitesse d'injection peut être augmentée (par augmentation du débit de gaz porteur) mais le débit massique du gaz porteur ne doit pas dépasser le quart de celui du gaz plasmagène pour ne pas interférer avec le jet de plasma ce qui empêcherait le traitement des particules [24]. Deux solutions sont alors envisageables :

- l'utilisation d'un liquide porteur. En effet, en augmentant la masse volumique du fluide porteur (celle du liquide étant supérieure à celle du gaz), la quantité de mouvement obtenue se rapproche de celle du gaz plasmagène et les particules nanométriques peuvent alors être injectées. C'est la projection plasma de suspension (*suspension plasma spraying* ou SPS)
- l'agglomération des particules nanométriques en agglomérats de dimension micrométrique. Ils pourront alors être injectés dans le plasma de manière conventionnelle par un gaz porteur (*air plasma spraying* ou APS).

IV.2. La projection de suspension (SPS)

Des particules de quelques centaines de nanomètres sont mises en suspension dans un solvant additionné d'agents dispersants. Deux types d'injecteurs peuvent alors être utilisés : mécanique ou pneumatique. L'utilisation d'un injecteur mécanique permet d'introduire la suspension sous forme d'un jet de liquide, ou éventuellement de grosses gouttes calibrées ($> 300 \mu\text{m}$), avec une injection plus localisée, ce qui tend à favoriser l'homogénéité du traitement pour peu que la stabilité du jet de plasma soit assurée. La pression dans le réservoir doit être ajustée de façon à ce que la pression dynamique du jet de suspension $\rho_s \cdot u_s^2$ soit supérieure à celle de l'écoulement plasma $\rho_{pl} \cdot u_{pl}^2$ au lieu d'injection. Une fois introduite sous forme de jet ou de gouttes dans le jet de plasma, la suspension subit une série de transformations chimiques et physiques avant le dépôt sur le substrat. L'interaction entre le jet plasma et le jet de liquide conduit dans un premier temps à une fragmentation de ce dernier en gouttelettes, dont le diamètre conditionne la taille des particules projetées sur le substrat et donc la microstructure du dépôt. Elle dépend principalement de la différence de vitesse entre le liquide et le plasma. Il est ainsi possible de jouer sur les propriétés de la suspension, sur les paramètres de projection, ou d'augmenter la vitesse relative liquide/plasma tout en veillant à assurer un traitement thermique correct des gouttes, pour favoriser leur diminution de taille. On notera que l'interaction du précurseur liquide avec le jet de plasma conduit à la fragmentation du liquide qui favorise alors son évaporation. Un calcul des temps caractéristiques de ces deux phénomènes montre que le temps d'évaporation de gouttes de diamètre variant de 50 à $300 \mu\text{m}$ est de 2 à 3 ordres de grandeur supérieur au temps de fragmentation. Le phénomène de fragmentation conditionne donc en grande part la taille des gouttes et ainsi leurs trajectoires dans le plasma et leur traitement thermique, qui consiste en différents mécanismes dont les principaux sont présentés ci-dessous (Figure 10). Une fois le solvant évaporé, les particules sont soumises à des phénomènes thermiques incluant le frittage des plus fines particules, la fusion partielle ou complète des particules et agrégats avant impact sous forme de lamelles.

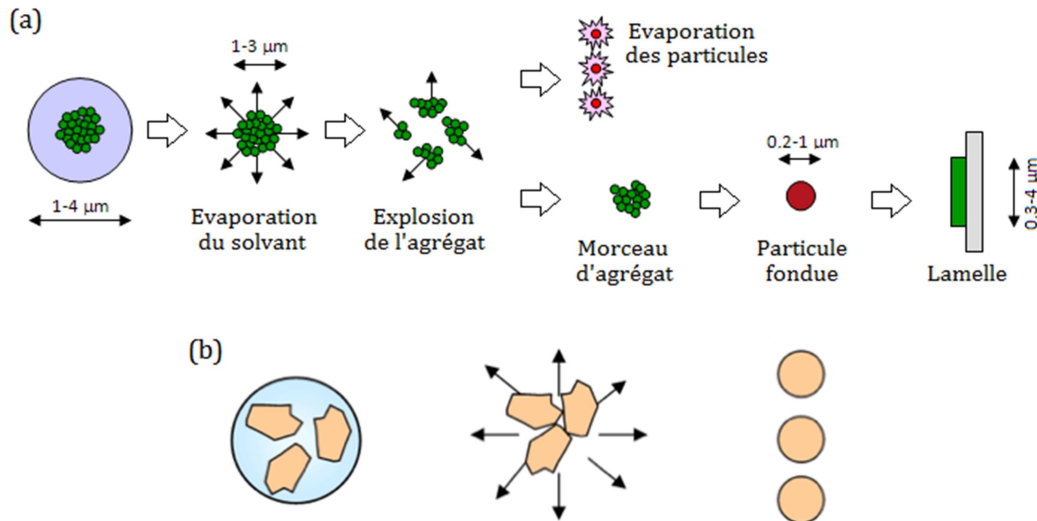


Figure 10 : Comportement de la suspension dans le jet de plasma [102]

Rappelons aussi que la morphologie des particules, liée à la méthode de synthèse, joue un rôle important sur la fragmentation des gouttes de suspension et sur leur traitement par le jet de plasma. Ainsi, les particules nanométriques synthétisées par voie chimique (Figure 10 a) ont tendance à s'agréger. Les agrégats peuvent soit se rompre en agglomérats de plus petites tailles ou rester sous leur forme initiale. Les plus petites particules seront alors vaporisées par le jet de plasma tandis que les agglomérats les plus gros, après « explosion », forment des agglomérats de plus petite taille dont certains sont fondus pour former des lamelles sur le substrat et participer à la formation du dépôt. Ces différences vont alors influencer le traitement des particules et la construction du dépôt. Les particules synthétisées par broyage ont quant à elles des tailles plus importantes et sont de morphologie anguleuse. Les particules sont donc plus généralement traitées de façon individuelle par le jet de plasma (Figure 10 b).

D'une manière générale, la réalisation d'un dépôt nécessite, au moment de l'impact des particules, leur fusion complète et une quantité de mouvement suffisante pour adhérer au substrat ou à la couche précédemment déposée. Si une particule est partiellement fondue, elle ne va pas s'étaler sur le substrat. Au contraire, si les particules sont soumises à des flux thermiques trop élevés et/ou des temps de séjour dans le plasma trop longs, elles peuvent s'évaporer : le rendement de dépôt diminue. Ainsi, l'obtention d'un dépôt avec des caractéristiques désirées nécessite un contrôle de la fusion et de la vitesse d'impact des particules.

IV.3. La projection de poudres agglomérées

Les particules nanométriques sont agglomérées pour former des éléments micrométriques qui pourront être projetés de manière conventionnelle par un gaz porteur. Lors

de la projection de poudres nanoagglomérées la structure finale peut présenter deux aspects. Comme en projection conventionnelle, les dépôts peuvent être constitués de lamelles issues de particules fondues, et de particules non fondues ou semi-fondues. En projection conventionnelle de poudres micrométriques, l'ensemble du dépôt présentera une échelle micrométrique. Cependant, la projection de poudres agglomérées pourra mener à une structure bimodale où se côtoient des éléments à échelle micrométrique, issus d'ensembles de nanoparticules fondues, et des éléments à échelle nanométrique, issus de particules non fondues ou semi-fondues, conduisant à la réalisation de dépôts finement structurés [103] (Figure 11). Ces poudres pourront alors être constituées d'un seul ou plusieurs matériaux. Dans le premier cas, la microstructure dépendra de la maîtrise de l'état de fusion des particules liée au choix des paramètres de projection. Dans le second cas, si les matériaux présentent un point de fusion suffisamment différent, l'élément au plus bas point de fusion servira de matrice enrobant le second matériau qui restera présent sous la forme d'amas de petite taille [104][105][106].

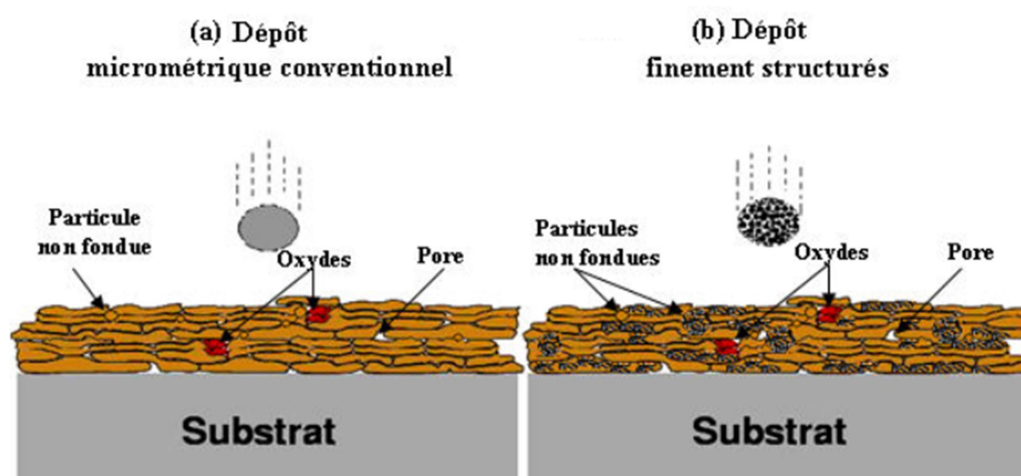


Figure 11 : Microstructure des dépôts élaborés par projection thermique (a) de poudres micrométriques conventionnelles, (b) de poudres nanométriques agglomérées [107][108]

Il sera ainsi possible d'obtenir des revêtements à structure monomodale micrométrique par projection conventionnelle, des revêtements à structure monomodale nanométrique par projection de suspension, et finalement des revêtements à structure bimodale par projection de poudres nanoagglomérées. Ces deux techniques, à savoir l'utilisation de suspension ou de poudres agglomérées, représentent l'avenir de la projection plasma, néanmoins elles souffrent encore de plusieurs handicaps qui retardent leur utilisation à l'échelle industrielle. Les plus importants sont le contrôle de la microstructure des revêtements et de sa reproductibilité et le rendement de dépôt (il est actuellement au mieux de 30%). En effet, ces techniques requièrent le contrôle soigneux des transferts thermiques, cinématiques et éventuellement chimiques entre le

jet de plasma et le précurseur liquide, ce qui est actuellement loin d'être le cas, en raison, en particulier, des instabilités du jet de plasma liées à son mode de production.

IV.4. Les différents types de torches

Une torche de projection plasma conventionnelle nono-cathode de type F4 ou torche à plasma d'arc soufflé est composée essentiellement des éléments suivants : un diffuseur pour injecter les gaz, une cathode barreau cylindrique et une tuyère anode concentrique refroidies par circulation d'eau. C'est un outil simple et versatile qui peut être utilisé dans une large gamme d'applications. L'arc électrique est initié au moyen d'une décharge électrique haute tension et haute fréquence entre la cathode thermo-émissive (en tungstène thorié) et la tuyère en cuivre (anode). L'arc électrique est soufflé par les gaz plasmagènes injectés en amont de la chambre d'arc entre les deux électrodes. L'énergie fournie par l'arc permet d'élever la température du gaz injecté en amont, de dissocier les molécules et d'ioniser les atomes. La recombinaison exothermique des atomes ou des ions et des électrons permet de maintenir, en aval du pied d'arc, un plasma en extinction qui forme le jet de plasma en sortie de tuyère (Figure 12). La colonne d'arc s'accroche à la paroi de l'anode sous forme d'une boucle plasma au travers de la couche limite froide qui se développe parallèlement à l'écoulement plasma le long de l'anode.

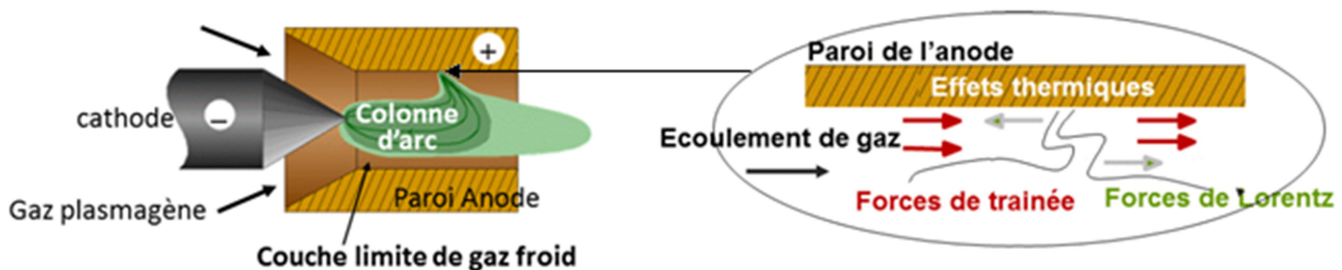


Figure 12 : Schéma de principe de la formation du jet de plasma à l'intérieur d'une torche mono-cathode

La puissance délivrée par ce type de torche utilisée en milieu industriel varie entre 30 et 50 kW, avec des courants d'arc entre 250 A et 1000 A, des niveaux de tension entre 30 V et 80 V et des débits de gaz compris entre 20 et 150 L/min. Les gaz utilisés sont généralement des mélanges binaires ou ternaires d'argon, azote, hydrogène, et hélium. Sous ces conditions opératoires, le rendement, c'est-à-dire le rapport entre la puissance électrique fournie aux gaz plasmagènes et celle dissipée dans le circuit de refroidissement des électrodes, est compris entre 40% et 60%.

Cependant, sous les conditions opératoires classiquement utilisées en projection thermique, le pied d'arc anodique, sous l'action combinée des forces hydrodynamiques et des forces de Laplace, peut présenter un comportement erratique (appelé mode restrike ou claquage

ré-amorçage) [109] sur la paroi de la tuyère ce qui induit, pour une intensité de courant d'arc donnée, une variation de la tension d'arc et donc de l'enthalpie dissipée dans le jet de plasma. Bien que ce déplacement puisse être nécessaire à la survie de l'anode qui, selon la géométrie du pied d'arc (constricté ou diffus), peut recevoir des flux voisins de 10^7 - 10^9 W/m², l'interaction arc-anode, en régissant les mécanismes d'érosion et les caractéristiques du jet de plasma (composition chimique, viscosité, densité, vitesse, énergie interne) au lieu d'injection des précurseurs conditionne fortement la performance du procédé.

De plus, dès que le jet de plasma pénètre dans l'air, les différences de vitesse et de densité avec les gaz froids environnants entraînent de fortes contraintes de cisaillement qui à leur tour favorisent la formation d'anneaux de vortex. Les perturbations ainsi générées permettent la coalescence de ces anneaux en aval du jet, favorisant un engouffrement de l'air dans le plasma (Figure 13).

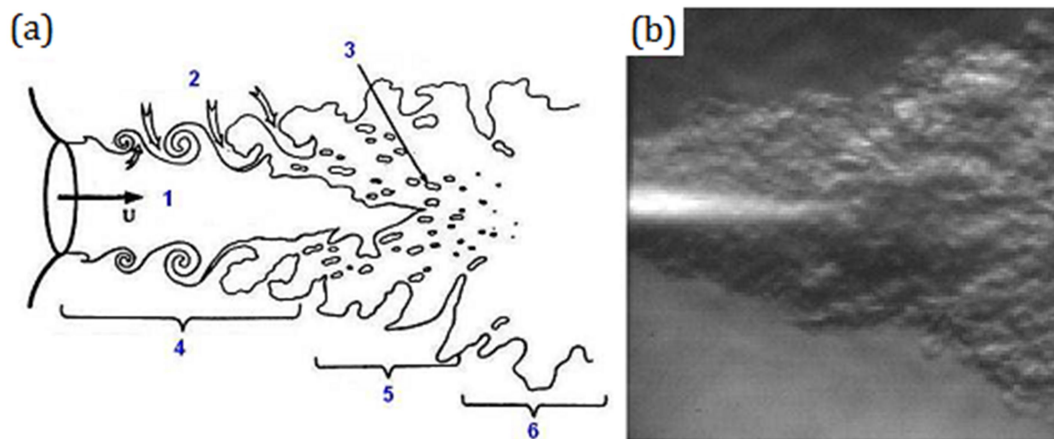


Figure 13 : Entrainement d'air dans un jet de plasma [110][111]

Les différences de vitesse, de viscosité et de densité entre les gaz froids entraînés et le plasma empêchent dans un premier temps le mélange des deux entités et le plasma s'écoule autour de poches de gaz tant que celles-ci ne sont pas chauffées. Peu à peu, ces poches se scindent en des bulles de plus petites dimensions et le jet devient turbulent. Le principal effet de cet engouffrement d'air sur le jet de plasma est un refroidissement de celui-ci, par effet de mélange. Ce refroidissement est accentué par la dissociation de l'oxygène et de l'azote à 3500 K et 7000 K, respectivement, dans des conditions normales de pression [112]. Il s'accompagne d'une réduction de la vitesse d'éjection du fait de l'augmentation de la masse entraînée et favorise le processus d'oxydation des particules en vol. Ces fluctuations de l'arc contribuent très fortement au caractère instationnaire de l'écoulement plasma.

Si les torches à plasma de type conventionnel (mono-cathode et mono-anode) sont toujours les plus utilisées dans l'industrie (96%) à cause de leur simplicité de construction et de maintenance, et de leur coût, des torches plus évoluées sont apparues dans le domaine de la projection plasma dès la fin des années 60. Elles visent à (i) améliorer la stabilité du jet de plasma en limitant les mouvements du pied d'arc, (ii) limiter l'érosion des électrodes, notamment de l'anode et (iii), augmenter la longueur et l'enthalpie spécifique du jet de plasma. Une technique utilisée pour augmenter l'enthalpie spécifique du jet et réduire les instabilités consiste à accroître la longueur de l'arc, et donc la tension d'arc, au détriment de l'intensité du courant d'arc, comme c'est le cas pour les torches conventionnelles. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'anodes segmentées qui forcent l'arc à s'accrocher en aval d'anneaux isolants.

La torche TriplexPro-200 (Sulzer Metco) est quant à elle équipée de trois cathodes indépendantes et aussi d'une anode segmentée par des anneaux isolants permettant d'allonger la chambre d'arc (Figure 14). Cette construction permet de diviser le courant sur trois arcs et d'allonger la colonne d'arc. Ainsi, on parvient à augmenter la tension, donc la puissance, et à limiter les instabilités du pied d'arc.

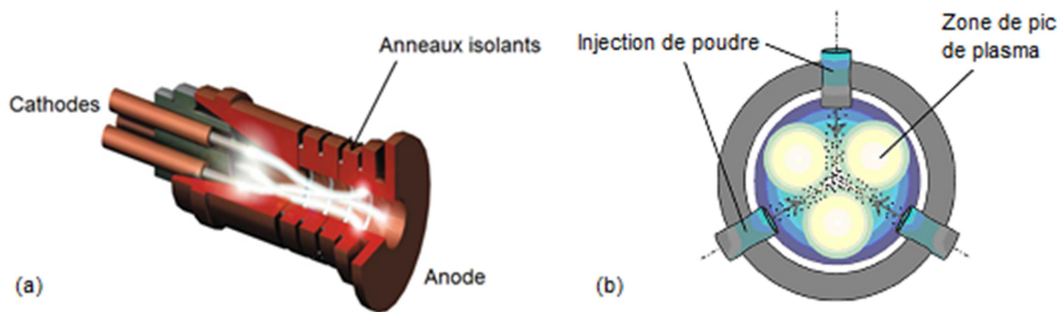


Figure 14 : Schéma de principe de la torche TriplexPro-200, (a) coupe (b) face

Le jet de plasma formé par cette configuration est constitué de trois lobes. Du fait de la répulsion magnétique, ces lobes sont espacés d'un angle de 120° dans le plan normal à l'axe de la torche [113]. Trois types de mélanges de gaz plasmagènes peuvent être employés : argon seul, argon- hélium ou argon - diazote. Ces torches présentent finalement une puissance électrique plus élevée que la F4 pouvant aller de 40 à 70 kW. Ainsi, la torche Triplex permet de couvrir une large gamme de températures et de vitesses de particules qui recouvrent les gammes de valeurs obtenues en projection avec une torche mono-cathode et en HVOF (Figure 15).

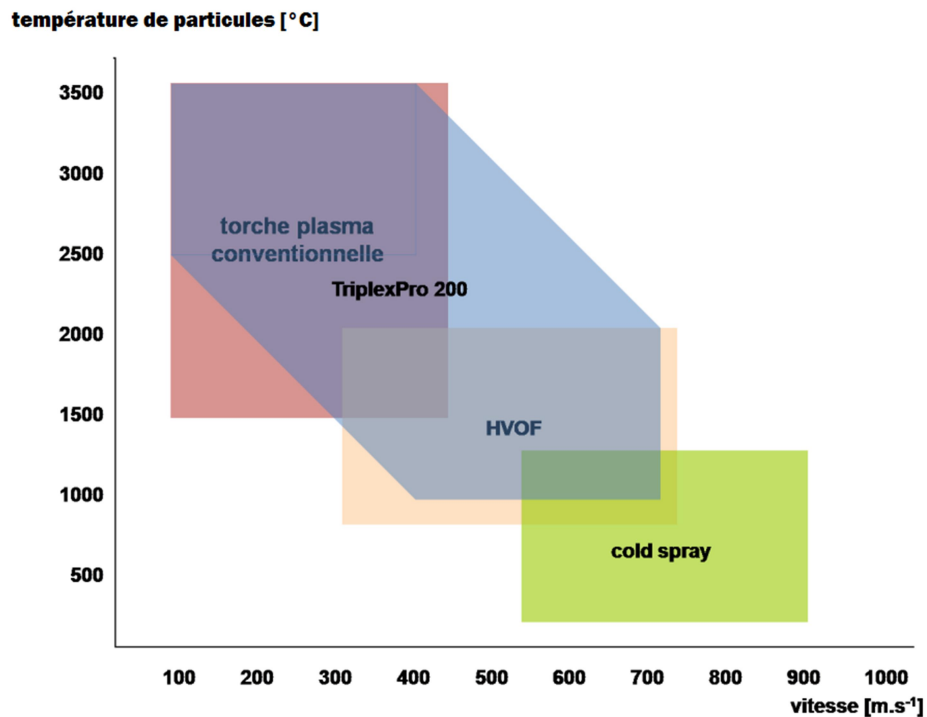


Figure 15 : Fenêtre opératoire de différents procédés de projection thermique [114]

Le jet de plasma produit par la torche est donc constitué de trois lobes de plasma qui induisent donc trois pics dans les distributions de caractéristiques du plasma (température, enthalpie, viscosité). Selon que l'injection de particules a lieu dans un lobe ou entre deux lobes, leur traitement pourra être différent (Figure 16). Le traitement des particules (température de surface et vitesse) serait maximal lorsque l'injection est réalisée entre deux lobes pour une meilleure pénétration dans le centre du jet et un "piégeage" des particules. Ce phénomène est décrit comme l'effet "cage" [115]. Cependant, la variation des paramètres opératoires entraîne une rotation azimutale des lobes de plasma [116]. Il est donc nécessaire de déterminer leur position en fonction des paramètres choisis afin d'optimiser le traitement des particules.

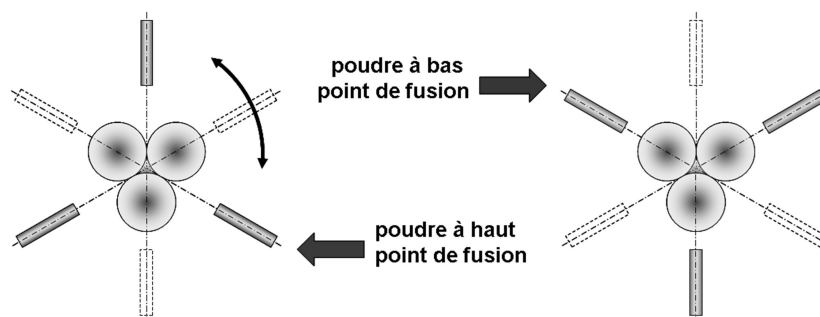


Figure 16 : Possibilités d'injection des particules dans le jet de plasma généré par la torche TriplexPro-200

IV.5. Paramètres contrôlant le traitement thermique des particules

Le traitement thermique des particules dans le jet de plasma dépend des paramètres de projection et des caractéristiques de la poudre vus précédemment.

Le traitement thermique de la poudre est principalement caractérisé par la température de surface et la vitesse des particules. Leur température est liée au flux de chaleur reçu par la particule dans le jet de plasma. Ce flux est lié à la quantité de chaleur disponible dans le plasma (c'est-à-dire l'enthalpie du mélange gazeux), le niveau de transfert plasma/particules de cette énergie (essentiellement conditionné par la conductivité thermique du mélange gazeux), et le temps de séjour des particules dans le plasma. Ce temps de séjour est conditionné par :

- la longueur du jet de plasma qui est d'autant plus importante que la viscosité du mélange est élevée, réduisant ainsi le mélange avec l'atmosphère dans laquelle s'écoule le jet de plasma
- la granulométrie des poudres et donc la taille des particules, l'accélération des petites particules étant plus importante que celle des grosses.
- la morphologie des poudres ou leur densité. Une poudre ayant une densité plus faible a une vitesse plus élevée.
- la vitesse des particules dans le jet de plasma
- et leurs répartitions spatiale de trajectoires [117]

Dans le cadre de l'utilisation d'une torche TriplexPro-200, la principale étude de l'optimisation des paramètres de projection a été réalisée par G.Mauer, R.Vaßen et D.Stöver [118]. Elle montre l'influence des différents paramètres de projection sur les caractéristiques des particules en vol que nous rappelons ci-dessous.

Le diamètre de la tuyère : il influence la vitesse du gaz. La température des particules est plus élevée lorsque le diamètre de tuyère est grand (9 ou 11 mm). Ceci résulte d'une vitesse d'écoulement du jet de plasma plus faible induisant un temps de séjour plus élevé des particules en son sein. Une tuyère de diamètre 5 mm est préconisée pour la fabrication des dépôts d'alliages métalliques de faible densité (alliages légers) ou de carbures, une tuyère de 6,5 mm pour la fabrication de dépôts de certains alliages métalliques (alliages de nickel notamment) et céramiques, et des tuyères de 9 et 11 mm pour la fabrication de dépôts de céramiques réfractaires telles que la zircone ZrO_2 [118].

La nature et le débit des gaz plasmagènes : les gaz employés jouent un rôle important puisqu'ils déterminent en grande part la quantité de chaleur fournie à la particule (par

l'intermédiaire de leur enthalpie et de leur conductivité thermique) et la vitesse des particules (par l'intermédiaire de leur viscosité et de leur masse volumique).

Pour une tuyère de diamètre donné, le débit de gaz plasmagène influe sur les champs de vitesse et plus faiblement sur les températures. Lorsqu'on augmente le débit massique de gaz primaire (Ar), on augmente la vitesse des particules et par conséquent on réduit leur temps de séjour dans le plasma, ce qui peut entraîner une diminution de leur température. De plus, du fait de la distribution de la puissance d'entrée dans un flux de gaz plasmagène plus dense, l'enthalpie spécifique du plasma diminue. Lorsqu'on augmente le débit massique de gaz secondaire (He ou N₂), on peut noter une augmentation de la température de la particule et une légère augmentation de la vitesse. Cependant, l'étude de G.Mauer et al. tend à montrer que l'hélium n'a finalement qu'un très faible impact sur les caractéristiques des particules projetées avec la torche Triplex. L'augmentation du débit d'hélium joue principalement sur la vitesse des particules en raison de sa viscosité, tandis que l'impact sur la température reste limité.

La puissance électrique : elle joue sur la vitesse et la température du plasma et des particules. Lorsque l'intensité du courant d'arc est augmentée, la vitesse d'expansion du gaz plasma augmente ce qui contribue à accroître la vitesse des particules. De plus, l'enthalpie spécifique du jet de plasma est plus importante ce qui permet un chauffage plus intense des particules.

La granulométrie des poudres : la densité et la taille des particules jouent un grand rôle sur le temps de séjour des particules dans le plasma. L'accélération des petites particules est plus importante que celle des grosses. Les températures maximales de surface sont obtenues en fin de jet de plasma pour les particules de grande taille. A ce même endroit, les petites particules y ont des températures plus élevées même si elles ont déjà commencé à se refroidir.

La morphologie des poudres : elle joue sur la densité, la surface spécifique et la conductivité thermique des particules. Elle impacte donc la vitesse et l'accélération des particules, et leur état de fusion (cœur solide entouré d'une zone bien fondue par exemple). La morphologie des poudres dépend de leur mode de fabrication.

Les conditions d'injection (position et diamètre de l'injecteur, débit du gaz porteur) : elles contrôlent la quantité de mouvement des particules lors de leur injection et donc leur trajectoire dans le jet. Cette quantité de mouvement doit être adaptée à la quantité de mouvement du jet de plasma. Au point d'injection puis dans le jet, la distribution des trajectoires des particules dépend de leur taille et de leur vitesse.

La distance de tir : elle conditionne la température et la vitesse des particules à l'impact puisqu'elle joue sur le temps de séjour des particules dans le plasma et donc sur le bon écrasement. Ainsi, la distance de tir a une influence directe sur la porosité du dépôt et le rendement de dépôt.

Plus la distance de tir est courte, plus le chauffage du substrat est efficace. Le contrôle de sa température et des gradients de température dans le dépôt pendant le tir est plus difficile. La maîtrise de la température du substrat pendant le tir conditionne l'adhérence/cohésion du dépôt et les contraintes résiduelles, en particulier celles dues au différentiel de dilatation dépôt-substrat.

Les paramètres du substrat (nature, rugosité, température, chimie de surface) : ils jouent un rôle sur la microstructure du dépôt par l'intermédiaire de la vitesse de refroidissement des particules après leur étalement sur le substrat. Si les particules sont suffisamment bien fondues par le plasma, elles s'étalent sur le substrat sous forme de lamelles dont la vitesse de refroidissement dépend essentiellement de la qualité de contact à l'interface lamelle-couche sous-jacente et de son épaisseur. La vitesse de refroidissement est bien sûr affectée par la conductivité thermique du substrat employé qui varie selon sa nature. D'autre part, l'augmentation de la rugosité affecte les temps et les degrés d'étalement des particules qui diminuent, tandis que le temps de refroidissement augmente. En effet, à cause des aspérités de surface, l'étalement de la particule est bloqué ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur des lamelles et donc une diminution de la vitesse de refroidissement. Finalement, la chimie de surface, telle que l'état d'oxydation, peut modifier l'étalement et l'adhérence des lamelles.

L'angle de projection (angle entre l'axe de la torche et le plan du substrat) : il modifie l'écrasement des particules sur le substrat et influence ainsi le rendement de dépôt, la rugosité de surface du dépôt et la porosité. On se place généralement à un angle de 90° pour améliorer le rendement et diminuer rugosité et porosité.

V. État de l'art des revêtements composites anti-usure pour conditions sévères élaborés par projection thermique

Il a été vu précédemment que l'amélioration des propriétés tribologiques globales des matériaux est devenue un réel enjeu pour les entreprises. De nombreuses études ont donc été menées afin de protéger et améliorer la résistance des pièces industrielles. Un certain nombre de revêtements composites auto-lubrifiants ont ainsi été développés pour s'inscrire dans cette optique et toucher plus particulièrement le cas des conditions sévères d'utilisation, telles que les

environnements de vide ou à très basses ou hautes températures, où les lubrifiants huileux ne peuvent plus être employés.

V.1. Travaux de Sliney et Dellacorte (NASA)

Plusieurs dépôts composites auto-lubrifiants réalisés par projection thermique ont été développés à la NASA par Sliney et Dellacorte [119][120][121][122][118][123][124]. Ces dépôts sont constitués de quatre éléments : un alliage à base de nickel est utilisé comme matrice dans laquelle un durcisseur tel que l'oxyde ou le carbure de chrome est ajouté pour améliorer la résistance à l'usure, puis la lubrification est assurée respectivement à température ambiante et élevée par l'ajout d'argent et de l'eutectique $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$. La synergie entre les fonctions lubrifiantes de l'Ag et de l'eutectique $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ assure les excellentes propriétés tribologiques du dépôt sur une gamme de température allant de 20 à 800°C. Sliney et Dellacorte ont ainsi développé une série de dépôts réalisés par projection plasma nommés PS100, PS200, PS300 et PS400 dont les compositions sont décrites Tableau 10 [119]. Ces revêtements sont réalisés par projection plasma conventionnelle d'un simple mélange de poudres micrométriques.

Tableau 10 : Composition et attributs des revêtements de type PS développés par la NASA

Désignation	Matrice liante	Durcisseur	Lubrifiants solides	Attributs généraux
PS100	NiCr (67%)	Verre (16,5%)	Ag (10%), fluorures (6,5%)	Mou – forte usure
PS200	Ni-Co	Cr_3C_2	Ag, fluorures	Dur – faible usure (abrasif pour la pièce opposée)
PS300	NiCr	Cr_2O_3	Ag, fluorures	Dureté modérée – relativement abrasif pour la pièce opposée
PS400	NiMoAl (70%)	Cr_2O_3 (20%)	Ag (5%), fluorures (5%)	Amélioration de la stabilité dimensionnelle et de l'état de surface

La première série PS100 est issue de la première approche du concept consistant à combiner les propriétés individuelles des différents constituants dans un revêtement composite [120]. Dans la seconde série, PS200, Ni-Co et Cr_3C_2 viennent remplacer l'association Ni-verre utilisée précédemment [121]. Les PS200 ont été développés pour fournir une résistance à l'usure supérieure mais deviennent alors abrasif pour les surfaces mises en contact. Les revêtements PS300 ont alors été développés pour rester en adéquation avec les précédents dépôts en termes de dureté et ont été adaptés spécifiquement pour répondre aux besoins de revêtements d'arbres mécaniques de paliers à air à haute-température [122]. Ils contiennent une matrice de nickel et de chrome, de l'oxyde de chrome comme durcisseur combiné aux lubrifiants solides argent et fluorides. Cependant, un écart de dilatation thermique entre le dépôt PS300 et le superalliage servant de substrat a entraîné un écaillage lié à un cycle de fatigue

thermique associé à un usage répété à des températures supérieures à 500°C [125]. La composition de ces dépôts a alors été adaptée pour modifier les propriétés de dilatation sans dégrader les propriétés tribologiques de la couche. Les revêtements PS304 ont ainsi été réalisés pour les dépôts sur superalliages et sont décrits dans la référence [125].

La stabilité dimensionnelle des dépôts PS304 a ensuite été identifiée comme une faiblesse intrinsèque des dépôts. Des tests sur des arbres mécaniques de paliers et moteurs sans huile menés à haute température ont montré que l'épaisseur des couches augmentaient significativement (environ 7%) quand le revêtement était exposé à l'air à des températures supérieures à 500°C [123]. La cohésion et la dureté des dépôts augmentaient également : en jeu, des phases précipitées d'oxyde de chrome formées dans la phase matricielle de la couche qui entraînent une augmentation de volume. Ce manque de stabilité dimensionnelle a été dépassé par l'ajout d'un traitement thermique haute température relativement étendu (environ 150 heures) dans l'air avant les étapes de finition [123]. Les revêtements résultants présentent une stabilité dimensionnelle adéquate pour la plupart des applications. Malheureusement, l'ajout d'une étape de traitement thermique augmente le coût de fabrication et la complexité de réalisation limitant alors les applications. De plus, les dépôts PS304 présentent une rugosité post-projection importante liée à la porosité des couches et une morphologie et une microstructure plutôt grossières [124].

Les dépôts PS400 ont alors été développés pour adapter la composition des dépôts PS304 et améliorer certaines caractéristiques de la couche telles que la finition de surface, la stabilité dimensionnelle et le coût de fabrication tout en conservant les bonnes performances des dépôts PS304 en terme de frottement et usure réduits. La première différence entre le PS304 et le nouveau dépôt désigné PS400, réside dans le changement de matériau de la matrice liante de NiCr à Ni-Mo-Al et la réduction de la concentration en lubrifiant solide de 20 à 10% en masse. Ce revêtement présente alors une bonne stabilité dimensionnelle et les propriétés de frottement et d'usure restent comparables à celle du PS304 à température ambiante ; elles sont significativement améliorées, spécialement en ce qui concerne l'usure à haute température. Un meilleur état de surface est également obtenu et le PS400 ne requiert pas de traitement thermique post projection pour atteindre une bonne stabilité dimensionnelle, réduisant ainsi les coûts de fabrication. Cependant, la performance tribologique initiale à température ambiante précédant l'utilisation de la couche à haute température reste moyenne en raison d'un mécanisme d'usure passant principalement de l'abrasion à basse température à de la déformation plastique à haute température. Les PS304 ont montré les mêmes besoins de période de rodage initiale ou l'usage d'une couverture de lubrifiant solide sacrificiel.

Le Tableau 11 récapitule les propriétés tribologiques des dépôts PS400 suite à un test de type pion (inconel X-750)-disque pour une charge de 5 N et une vitesse linéaire de 3 m/s pour différentes températures de tests.

Tableau 11 : Propriétés tribologiques des dépôts PS400 pour différentes températures

Température de test (°C)	Coefficient de frottement	Usure du dépôt ($\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)	Usure du pion ($\times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)
25	$0,31 \pm 0,04$	1180 ± 380	141 ± 28
500	$0,16 \pm 0,02$	$6,3 \pm 1$	$2,1 \pm 3$
650	$0,21 \pm 0,03$	$7,6 \pm 1,2$	$8,9 \pm 2$

V.2. Travaux connexes

Les travaux de Sliney et Dellacorte ont servi de base à de nombreux travaux sur le développement de revêtements auto-lubrifiants sur une large gamme de températures destinés à des composants industriels tels que les turbines à gaz, les paliers à air, et les moteurs à combustion interne. Nous allons en détailler quelques-uns.

Huang et al. [126][127][128] ont notamment étudié la réalisation de revêtements composites utilisant le NiCr comme matrice à laquelle s'ajoute Cr_3C_2 en tant que durcisseur et l'eutectique $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ en tant que lubrifiant solide haute température. Les revêtements ont été réalisés à l'aide de poudres enrobées afin de prévenir la décarburation et l'oxydation des différents constituants pendant la projection. Dans l'ensemble, les revêtements obtenus présentent une bonne cohésion et une microstructure relativement dense.

L'ajout de l'eutectique $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ aux autres constituants du revêtement aide à diminuer le coefficient de frottement des revêtements pour des températures supérieures à 500°C mais reste inefficace à des températures inférieures. De plus, l'ajout du lubrifiant solide peut également montrer un effet négatif sur les propriétés mécaniques de la couche, entraînant une diminution de la microdureté et de la cohésion de la couche avec l'augmentation de la teneur en eutectique $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$. Ainsi l'augmentation de la quantité d'eutectique entraîne une aggravation rapide du taux d'usure liée à une dégradation importante des propriétés mécaniques. Les couches contenantant 10%_m de $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ ont ainsi présenté le meilleur compromis concernant les propriétés tribologiques en température.

Comme les dépôts PS400, les revêtements obtenus par Huang et al. présentent des mécanismes d'usure différents à température ambiante et à haute température. Les mécanismes dominants à température ambiante sont l'abrasion, la rupture fragile et la délamination. Au-delà de 500°C l'eutectique $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ agit en tant que lubrifiant solide en diminuant significativement

le frottement et l'usure en formant une couche lubrifiante dans le sillon d'usure. Une importante déformation plastique et la formation continue d'un film de transfert de $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ deviennent alors les mécanismes dominants à haute température.

Afin de bénéficier d'une lubrification stable sur l'ensemble de la gamme de température, l'eutectique $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ a été remplacé par du nitrure de bore hexagonal (h-BN) [129]. D'une part, l'ajout de BN apporte une diminution du coefficient de frottement plus stable sur l'ensemble de la gamme de température mais s'avère moins efficace que l'eutectique à haute température. D'autre part, l'utilisation de nitrure de bore entraîne une légère augmentation de l'usure par rapport au revêtement $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$. Elle est liée à une diminution des propriétés mécaniques du revêtement associée au manque de cohésion des particules de BN dans le dépôt. Les mécanismes d'usure restent ici principalement le labourage et l'adhésion. Cette dernière est en partie limitée par les feuillets du nitrure de bore qui limitent le contact direct entre les deux éléments en frottement et permet ainsi de diminuer le frottement.

Une étude de Jianmin Chen et al. [130] s'est ensuite intéressée à la réalisation de revêtement cermet à base de carbure de tungstène. Ces couches combinent dureté et ténacité et sont largement utilisées en environnement agressif où une certaine résistance à l'usure est exigée. Cependant ces couches présentent un coefficient de frottement élevé et entraîne une usure sévère de la contrepièce qui limite leurs applications tribologiques. Les dépôts de type $\text{WC-(W,Cr)}_2\text{C-Ni}$ sont alors proposés comme base liante dure présentant une meilleure résistance à l'oxydation haute température que les dépôts WC-Co plus conventionnels. L'argent et l'eutectique $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ sont alors ajoutés comme lubrifiants en vue de diminuer le coefficient de frottement sur une large gamme de température et de diminuer l'usure de la pièce contraposée. Les dépôts simples $\text{WC-(W,Cr)}_2\text{C-Ni}$ présentent alors une usure réduite à température ambiante et à 600°C en raison de leur dureté mais montrent un coefficient de frottement élevé et une usure sévère à 200 et 400°C liés à une forte usure par adhésion et fatigue. L'ajout des lubrifiants permet alors de limiter cette usure à ces températures intermédiaires.

Une autre étude menée par Jie Chen et al. [131] s'est finalement intéressée à la réalisation de couches adaptatives par projection plasma. Ce type de revêtement se caractérise par l'ajustement de la composition chimique de surface et de la microstructure du revêtement avec la température de fonctionnement dans le but de minimiser ici le coefficient de frottement et l'usure des surfaces en contact. Ces revêtements combinent généralement un métal noble mou pour la lubrification à basse température à des métaux de transition formant des composés lubrifiants à plus haute température. Ces couches adaptatives présentent ainsi d'excellentes

propriétés tribologiques sur une large gamme de température. Dans cette étude, le NiCrAlY a été utilisé comme matrice liante en raison de ses excellentes propriétés de résistance à l'oxydation haute température, l'argent a été ajouté en tant que lubrifiant basse température, alors que le molybdène a finalement été ajouté comme durcisseur en raison de sa grande dureté engageant une bonne résistance à l'usure mais également en tant que lubrifiant haute température où l'oxyde de molybdène et le molybdate d'argent peuvent être générés. Dans ces dépôts, le molybdène apporte effectivement une augmentation de la microdureté globale amenant une certaine résistance à l'usure. De plus, les dépôts composites NiCrAlY-Ag-Mo présentent de bonnes propriétés tribologiques sur une gamme de température allant de 20 à 800°C, l'argent prodiguant un film lubrifiant continu en dessous de 400°C tandis que la production de MoO_3 et d' Ag_2MoO_4 à des températures supérieures assure la lubrification par formation d'un « glaçage » dans la zone de frottement. Cependant, l'argent et le molybdène ne fournissent pas de lubrification effective à la température intermédiaire de 400°C.

Le Tableau 12 récapitule les propriétés tribologiques des dépôts évoqués suite à un test de type pion (Si_3N_4)-disque pour une charge de 10 N et une vitesse linéaire de 0,2 m/s pour différentes températures de tests.

Tableau 12 : Propriétés tribologiques de différents types de dépôts pour différentes températures

Type de dépôt	Usure du dépôt (mm^3/Nm)	Coefficient de frottement
NiCr- Cr_3C_2 - BaF_2 - CaF_2	9 $\times 10^{-5}$ à température ambiante 5 $\times 10^{-5}$ entre 600 et 800°C	0,7 à température ambiante 0,45 entre 600 et 800°C
NiCr- Cr_3C_2 - BN	5,5 $\times 10^{-5}$ à température ambiante 11,5 $\times 10^{-5}$ à 800°C	0,65 à température ambiante 0,55 à 800°C
WC-(W,Cr) $_2$ -Ni	Entre 3 et 8 $\times 10^{-5}$ mm^3/Nm de l'ambiante à 600°C	0,5 à température ambiante 0,5 à 600°C
NiCrAlY-Ag-Mo	Entre 3 et 10 $\times 10^{-5}$ mm^3/Nm de l'ambiante à 800°C	0,3-0,4 de l'ambiante à 800°C

VI. Conclusion

Dans ce chapitre il a été mis en avant l'importance de la tribologie dans de nombreux secteurs industriels. Afin de limiter l'impact économique de l'usure et du frottement des pièces mécaniques, de nombreux revêtements, architectures et combinaisons de matériaux, ont ainsi été développés. Dans le cadre de conditions sévères d'utilisation telles que les hautes températures, une bonne résistance à la corrosion est requise sans négliger les propriétés de résistance à l'usure. Les dépôts composites céramiques-métal sont alors particulièrement indiqués. La projection thermique regroupe alors les procédés les plus adaptés à la réalisation de tels revêtements. Parmi ces procédés figure notamment la projection plasma qui permet une maîtrise de la microstructure des dépôts à travers le contrôle des paramètres de projection. La

taille des particules employées est un autre paramètre influençant les propriétés du revêtement avec, d'une manière générale, une augmentation de la dureté, de la résistance à l'usure et de la ténacité par une diminution de la taille des particules de la poudre.

Ce travail s'inscrit dans le contexte du développement des revêtements anti-usure résistants à de hautes températures de fonctionnement (800°C) et a pour objectif la réalisation de dépôts multi-composants (céramique-métal) et multi-échelles (micrométrique-nanométrique) par projection plasma.

En référence aux travaux de Sliney et Dellacorte, les revêtements développés dans le cadre de cette étude devraient être constitués de trois principaux composants :

- une matrice présentant une bonne résistance aux hautes températures
- un élément durcisseur afin d'accroître la résistance à l'usure
- un lubrifiant solide pour les propriétés de frottement

La matrice doit alors être relativement dure, résistante à l'oxydation à haute température, adhérente au substrat et de bonne stabilité dimensionnelle pour éviter l'écaillage induit par les différences de coefficient de dilatation thermique. Les alliages à base de Cr et/ou d'Al ont été mis en avant (Stellites, Triballoy, NiAl, NiCr, NiCrAlY) pour leur résistance à la corrosion à température élevée. Cependant, afin de ne pas écarter les applications du domaine nucléaire, les alliages contenant du cobalt ont été évités dans un premier temps et une orientation préférentielle vers des alliages à base de nickel a été choisie. De plus, pour lutter contre la corrosion en température, des éléments réactifs tels que le bore ou l'yttrium peuvent être présents en faible quantité dans le matériau. Ils ont une haute affinité pour l'oxygène ce qui permet de freiner l'oxydation du reste du dépôt et permet par ailleurs d'améliorer l'adhérence des couches. Le NiCrAlY a ainsi été choisi comme matrice pour son excellente résistance à la corrosion à haute température.

Un élément durcisseur est alors dispersé dans la matrice comme élément de renfort. L'alumine a été choisie pour sa grande dureté et sa stabilité à haute température. Le choix de matériaux à base de chrome tels que Cr_3C_2 ou Cr_2O_3 a été écarté dans un premier temps afin de ne pas encore augmenter la teneur en chrome du revêtement initial. En effet, les normes et réglementations actuelles pointent du doigt les dangers du chrome sous sa forme hexavalente notamment, d'autant que dans l'usage du revêtement, l'usure provoquera de façon inévitable la production de débris dont la dispersion n'assure pas un confinement du chrome.

Finalement, un lubrifiant solide pourra être ajouté pour améliorer les caractéristiques de frottement du revêtement. Il devra cependant être efficace aussi bien à haute qu'à basse

température. Les fluorures BaF_2 - CaF_2 sont souvent employés couplés à un métal mou tel que l'argent pour leurs comportements lubrifiants respectifs à haute et basse température. Le nitrure de bore pourra cependant être préféré pour son efficacité sur une large gamme de température sans autre ajout.

L'approche multi-échelle et le développement en conséquence d'un procédé hybride innovant de co-projection plasma avec précurseurs poudre et suspension a nécessité de focaliser ce travail sur la réalisation de revêtements intégrant seulement matrice et durcisseur afin de maîtriser le point clé, à savoir l'aspect multi-échelle des dépôts. En effet, la matrice métallique sera construite à l'échelle micrométrique pour conserver une bonne cohésion et construction du revêtement tandis que l'élément durcisseur sera intégré sous forme nanométrique au sein de la matrice pour le disperser au mieux dans la microstructure et éviter d'engendrer des faiblesses dans les dépôts.

La réalisation de ces revêtements nécessitera alors l'emploi simultané de particules micrométriques métalliques et nanométriques céramiques lors d'une même étape de projection. La principale difficulté sera alors de traiter correctement les deux types de poudres en tenant compte de deux aspects :

- d'une part, métaux et céramiques impliquent des paramètres de projection différents
- d'autre part, contrairement aux poudres micrométriques, la projection de particules nanométriques nécessite l'utilisation d'un liquide porteur et de distances de projection faibles liées à la faible inertie thermique et cinétique des particules de petite taille.

En tenant compte de ces remarques, la mise en place d'un procédé de co-projection des deux types de particules sera proposé afin de réaliser les dépôts. Plusieurs montages jouant sur les positions, distances et formes d'injection seront alors envisagés et présentés ultérieurement. La torche plasma tri-cathodes TriplexPro-200 (Sulzer Metco) a été choisie comme moyen de projection pour les plus amples possibilités offertes par sa grande stabilité et sa puissance.

Ce travail détaillera donc le développement de revêtements composites multi-échelle, notamment par un procédé novateur de projection, et se concentrera sur l'analyse de leurs architectures et la compréhension de leurs comportements mécaniques et de leurs mécanismes d'usure à température ambiante et haute température.

Chapitre 2. Matériaux et techniques expérimentales

Dans le chapitre précédent le contexte de l'étude a été établi, présentant les enjeux actuels dans le domaine tribologique et les contraintes induites par des conditions sévères d'utilisation telles que les hautes températures. L'intérêt de la projection plasma dans la réalisation de revêtements protecteurs a alors été mis en avant. L'efficacité de ces revêtements dépendra cependant des matériaux et de la microstructure qui les constituent.

Dans ce chapitre, les matériaux sélectionnés pour la réalisation de dépôts composites multi-échelle seront présentés dans un premier temps. Le procédé ayant servi à la réalisation de ces revêtements sera alors détaillé ainsi que le principe de fonctionnement des différents outils de diagnostic. Finalement, les techniques de caractérisation de la microstructure et d'évaluation des propriétés mécaniques et tribologiques des dépôts obtenus seront présentées.

I. Matériaux

I.1. Poudre de NiCrAlY

Le NiCrAlY a été choisi comme matériau de matrice des revêtements pour ses excellentes propriétés de résistance à la corrosion à haute température. La poudre de NiCrAlY AMDRY 9624 fournie par la société Sulzer Metco (États-Unis) dont la composition est détaillée Tableau 13 a été retenue. Les principales propriétés du matériau sont rapidement présentées Tableau 14.

Tableau 13 : Analyse chimique de la poudre de NiCrAlY

Éléments	Ni	Cr	Al	Y
Composition (% en masse)	Base	22	10	1

Cette poudre alliée est obtenue par atomisation ce qui lui donne une morphologie sphérique (Figure 17a). Elle présente une dispersion granulométrique monomodale avec des tailles de particules comprises entre 15 (d_{10}) et 37 μm (d_{90}) pour un d_{50} de 25 μm (Figure 17b). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) indique la présence de plusieurs phases : une phase dominante γ de Ni riche en Cr confondue avec la phase γ' -Ni₃Al, et une phase β -NiAl (Figure 18).

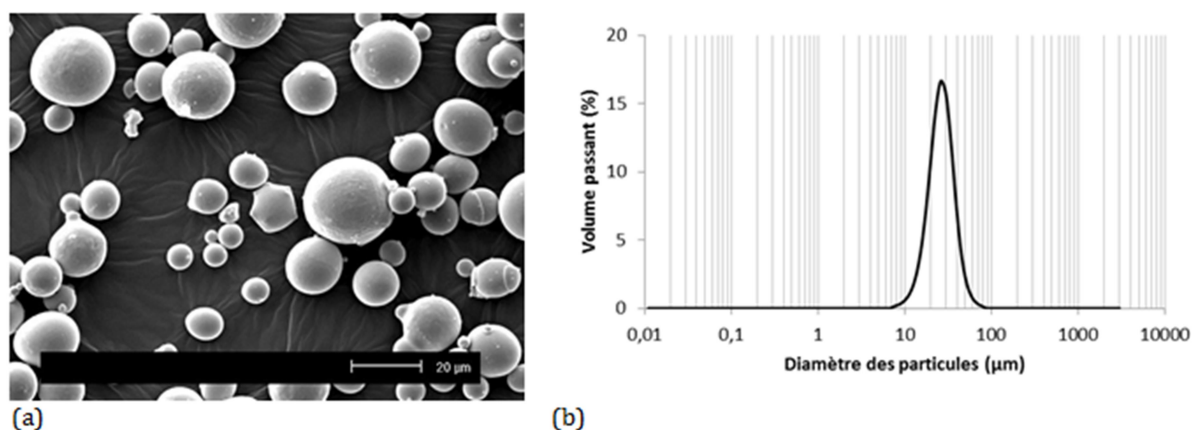


Figure 17 : (a) Morphologie (observation MEB) (b) et distribution granulométrique de la poudre de NiCrAlY AMDRY 9624

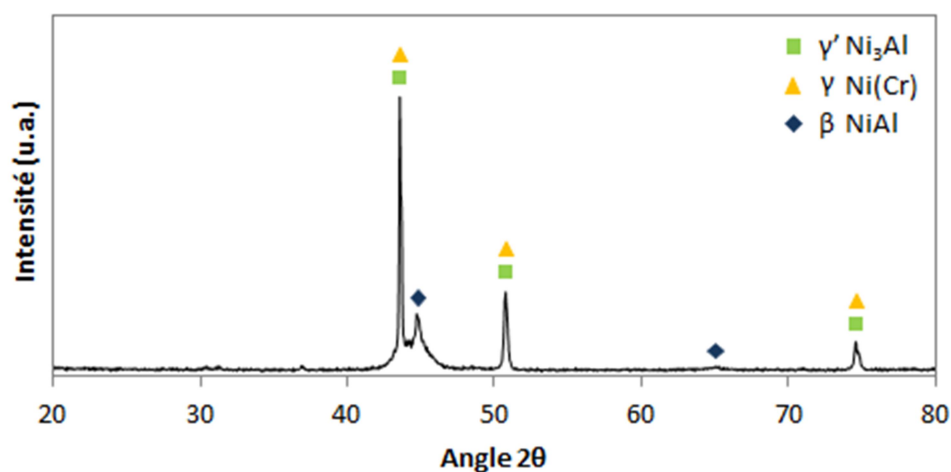


Figure 18 : Diagramme de diffraction de la poudre de NiCrAlY AMDRY 9624

I.2. Poudre d'alumine

Le renfort choisi est la poudre d'alumine AKP 30 sub-micrométrique de grande pureté fournie par la société Sumitomo Chemical Corp. (Japon) d'une taille moyenne de 300 nm et de morphologie angulaire (Figure 19). La diffraction des rayons X indique la présence exclusive de la phase α de l'alumine (Figure 20). Le Tableau 14 présente ses principales propriétés.

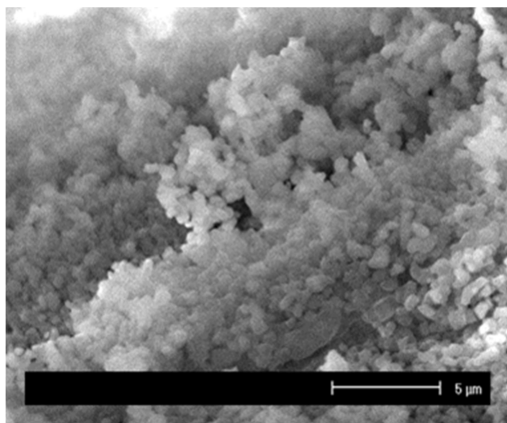


Figure 19 : Morphologie (observation MEB) de la poudre d'alumine AKP 30

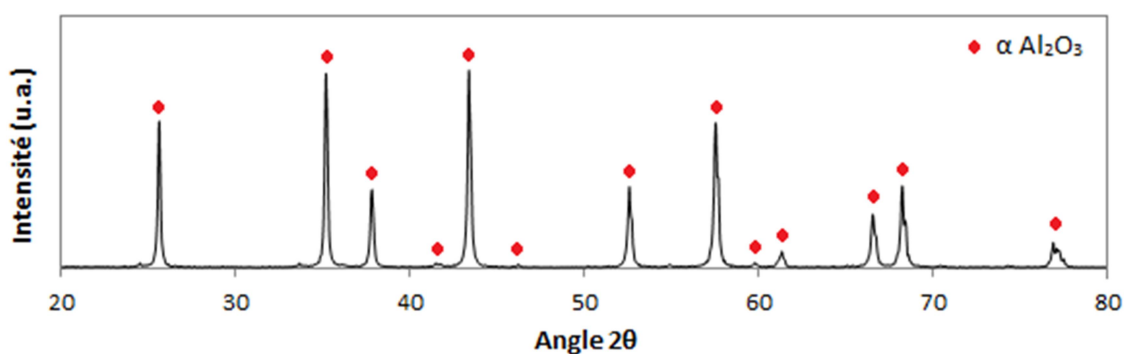


Figure 20 : Diagramme de diffraction de la poudre d'alumine AKP 30

Tableau 14 : Principales propriétés des matériaux précurseurs

Matériau	NiCrAlY	Al ₂ O ₃
Propriétés physiques		
Densité	7,25	3,9
Propriétés thermiques		
Température de fusion	1593 K	2327 K
Coefficient de dilatation thermique	19 10 ⁻⁶ K ⁻¹	8 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Chaleur spécifique C _p	452 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹	1235 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
Chaleur latente de fusion L _f	~ 340 000 J.kg ⁻¹	1 089 215 J.kg ⁻¹
Conductivité thermique	15 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	28-35 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Propriétés mécaniques		
Module d'élasticité	124 GPa	390 GPa
Coefficient de Poisson	0,23	0,21

I.3. Substrats

Les dépôts sont réalisés sur des pions cylindriques de dimensions Ø25 x 20 mm en acier inoxydable austénitique 304L (selon la norme AISI). La composition typique de cet acier et ses principales propriétés sont présentées Tableau 15 et Tableau 16.

Deux types de préparation de surface ont été adoptés pour une bonne adhérence des dépôts selon l'échelle des particules employées. En effet, l'accroche mécanique requiert une rugosité moyenne du substrat du même ordre de grandeur que l'épaisseur moyenne des lamelles projetées. En projection conventionnelle, la taille moyenne des particules est de l'ordre de 20 à 40 µm. La rugosité moyenne (Ra) du substrat correspondant est de 4 à 5 µm pour une bonne accroche mécanique des particules. Pour des particules plus petites (500 nm), la rugosité moyenne doit être de 0,1 µm voire inférieure [24]. Les substrats ont ainsi été sablés ou polis.

Tableau 15 : Composition typique d'un acier inoxydable 304L en % massique

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Autres
Base	< 0,03	< 1,00	< 2,00	< 0,045	< 0,015	17,0-19,0	-	9,0-11,0	< 0,11

Tableau 16 : Principales propriétés de l'acier inoxydable 304L

Propriétés physiques	
Densité	7,9
Résistivité électrique	0,73 µΩ.m
Chaleur spécifique	500 J.kg.K ⁻¹
Conductivité thermique	15 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient de dilatation thermique 20-500°C	18,0 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Propriétés mécaniques	
Limite élastique (recuit)	310 MPa à 20°C
Résistance de rupture	620 MPa
Allongement de rupture	> 45%
Dureté Vickers	< 225 HV

La projection faisant appel à des poudres micrométriques (seules ou accompagnées de poudres nanométriques) a donc été effectuée sur substrats sablés. Le sablage a été réalisé par projection de corindon d'un diamètre moyen de 500 µm sous un angle de 90° avec une pression de 0,6 MPa à une distance de 100 mm. Les substrats sont finalement nettoyés à l'acétone dans un bain à ultrasons pour éliminer le sable résiduel et toute trace de graisse. La rugosité moyenne de surface est alors de 4 à 5 µm.

La projection faisant appel uniquement à des poudres nanométriques mises en suspension a été réalisée sur substrats polis « miroirs ». La surface a ainsi été préparée à l'aide de papiers SiC de grades successifs 320, 600, 1000, 2500 puis 4000 lubrifiés à l'eau avant une

finition à la silice colloïdale. Les échantillons ont été soigneusement rincés entre chaque étape de polissage. La rugosité moyenne finale des substrats est alors inférieure à 0,1 μm . Le protocole de polissage des substrats est détaillé Tableau 17.

Tableau 17 : Protocole de polissage des substrats

Abrasif	Papier SiC grades					Silice colloïdale
	320	600	1000	2500	4000	
Lubrifiant	Eau					-
Durée de polissage [min]	2				4	4
Vitesse de rotation du plateau [tr/min]	300					
Pression par échantillon [N]	20					
Vitesse de rotation de la tête [tr/min]	60					

Finalement, des substrats polis ont également été employés afin de réaliser des dépôts à structure micrométrique peu adhérents susceptibles d'être détachés mécaniquement du substrat. Le dépôt peut ainsi être récupéré seul pour permettre les observations en fractures et les mesures de porosité par exemple.

II. Procédé d'élaboration des revêtements

II.1. Installation de projection

Les revêtements ont été réalisés à l'aide d'un banc de projection plasma à pression atmosphérique de type industriel. La torche tri-cathode TriplexPro 200 de la société Sulzer Metco (Wohlen, Suisse) a été employée, pilotée par un système Multicoat permettant le contrôle et le relevé des valeurs caractéristiques de la projection. La torche dont les spécificités ont été décrites dans le premier chapitre (paragraphe IV.4) possède trois cathodes indépendantes entre lesquelles le courant est divisé de manière équivalente. La chambre d'arc est fragmentée par des anneaux isolants placés entre des bagues conductrices à potentiel flottant permettant l'allongement de la longueur de l'arc avant son accrochage sur l'anode. Une bague percée de 24 trous inclinés à 65° permet une injection vortex des gaz plasmagènes alors que le refroidissement de l'ensemble de la torche est assuré par une circulation d'eau sous pression. L'anode en cuivre, plus courte que celle des torches conventionnelles, présente un diamètre interne de 6,5 mm.

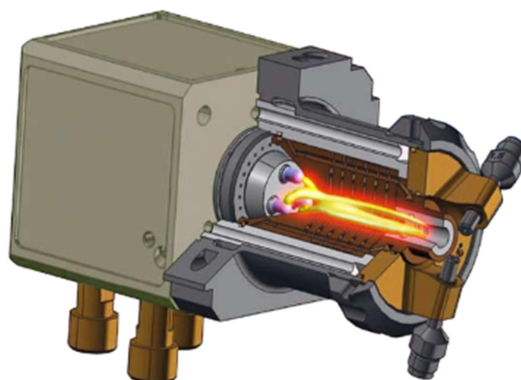


Figure 21 : Coupe schématique de la torche TriplexPro-200 (d'après Sulzer Metco)

II.1.1. Cinématique

Dans la cinématique de projection utilisée la torche reste fixe ; seul le porte échantillon est mobile. La torche est fixée sur un système de rails piloté par des moteurs permettant sa mise en place verticale et horizontale. La position de la torche est alors établie par rapport au porte échantillon en respectant la distance de projection choisie. Le porte échantillon cylindrique est fixé sur un axe de rotation-translation permettant un balayage uniforme des substrats lors de leur passage devant la torche dans un mouvement hélicoïdal (Figure 22). Le revêtement se construit par dépôt de cordons de matière qui se succèdent et se superposent. Le réglage des vitesses de translation et de rotation du porte-échantillon permet de définir la vitesse relative torche-substrat et le pas de recouvrement des cordons souhaités. Au cours de cette étude, une vitesse relative torche-substrat de 1 m/s et un pas de balayage de 10 mm ont été établis. Le nombre de passes (nombre d'aller-retour de projection réalisés sur les substrats) va définir l'épaisseur du dépôt.

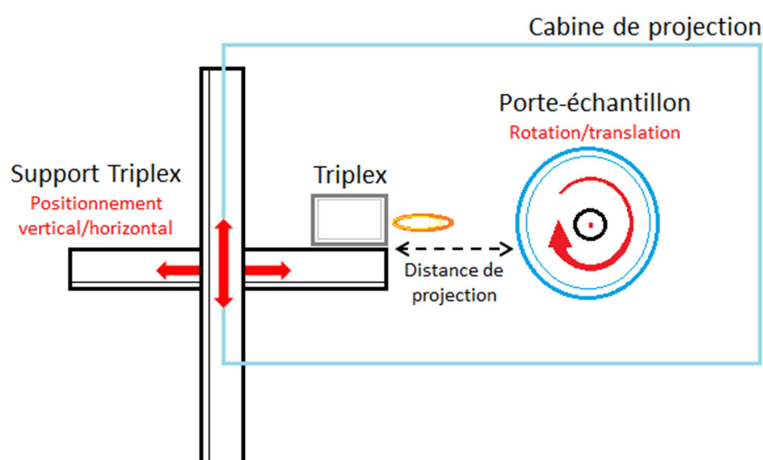


Figure 22 : Cinématique de projection

II.1.2. Contrôle de la température

La température de surface des substrats et des dépôts en construction est mesurée à l'aide d'un pyromètre infrarouge Raytek MI (Raytek Corporation, États-Unis) travaillant dans la gamme de longueurs d'onde de 8 à 14 μm avec une émissivité réglée à 0,8 permettant des mesures de températures allant de l'ambiante à 500°C. Avant projection, les substrats sont préchauffés par le jet de plasma entre 200 et 250°C afin d'éliminer les adsorbats éventuels mais en évitant le développement d'une couche d'oxydes trop importante qui pourraient modifier l'adhérence des dépôts.

Afin de limiter l'élévation de la température en cours de dépôt, deux types de refroidissement par air comprimé peuvent être employés : une fente de refroidissement placée à l'arrière du porte-échantillon et couvrant la largeur des substrats, et un système de deux buses orientables situées de part et d'autre de la torche plasma.

II.1.3. Systèmes d'injection

Deux types d'injection des précurseurs dans le plasma sont utilisés au cours de cette étude : l'injection de poudres et l'injection de suspensions.

Un distributeur à roue de modèle 1264 (Praxair Surface Technologies) a été employé pour alimenter la torche en poudre qui est introduite dans le jet de plasma par un injecteur de 1,8 mm de diamètre placé sur un support orienté à 90° par rapport à l'axe de la torche et débouchant à 1 cm en aval de la sortie de tuyère avec une distance de 5 mm entre l'axe de la torche et la sortie d'injecteur. La poudre est transportée au cœur du jet de plasma par un gaz porteur, ici l'argon, dont le débit est adapté selon le type de poudre injectée et la puissance du plasma afin d'optimiser le trajet des particules au sein du jet. Cinq positions d'injection, présentées dans le chapitre 1 (IV.4), sont proposées par Sulzer afin d'orienter l'injection des poudres vis-à-vis des lobes de plasma générés par la torche TriplexPro-200.

Le système d'injection des suspensions est constitué de plusieurs cuves pressurisées par air comprimé ou azote dans lesquelles le solvant pur ou diverses suspensions peuvent être placés. Les cuves sont reliées à un injecteur dont l'extrémité est une pastille de saphir percée d'un trou de 150 μm de diamètre. La suspension est injectée à contre-courant de l'écoulement plasma sous un angle de 70° mesuré entre l'axe de la torche et le jet de liquide. La distance entre l'extrémité de l'injecteur et la sortie de tuyère a été fixée à 25 mm et l'injecteur est positionné de façon à ce que le jet de suspension soit centré par rapport à la buse et impacte la partie basse de l'orifice. Le système d'injection est fixé sur une platine goniométrique tournant autour de l'axe

horizontal de la torche afin d'ajuster l'angle d'injection des suspensions dans le jet de plasma et permettant ainsi d'injecter la suspension dans une des cinq positions proposées par Sulzer. La vitesse de la suspension en sortie d'injecteur et son débit volumique sont donnés par l'équation :

$$\dot{m} = v \times A_i$$

avec \dot{m} le débit volumique (m^3/s), v la vitesse moyenne (m/s) et A_i la section de l'injecteur (m^2).

La Figure 23 et la Figure 24 représentent schématiquement l'ensemble de l'installation de projection et détaillent l'injection.

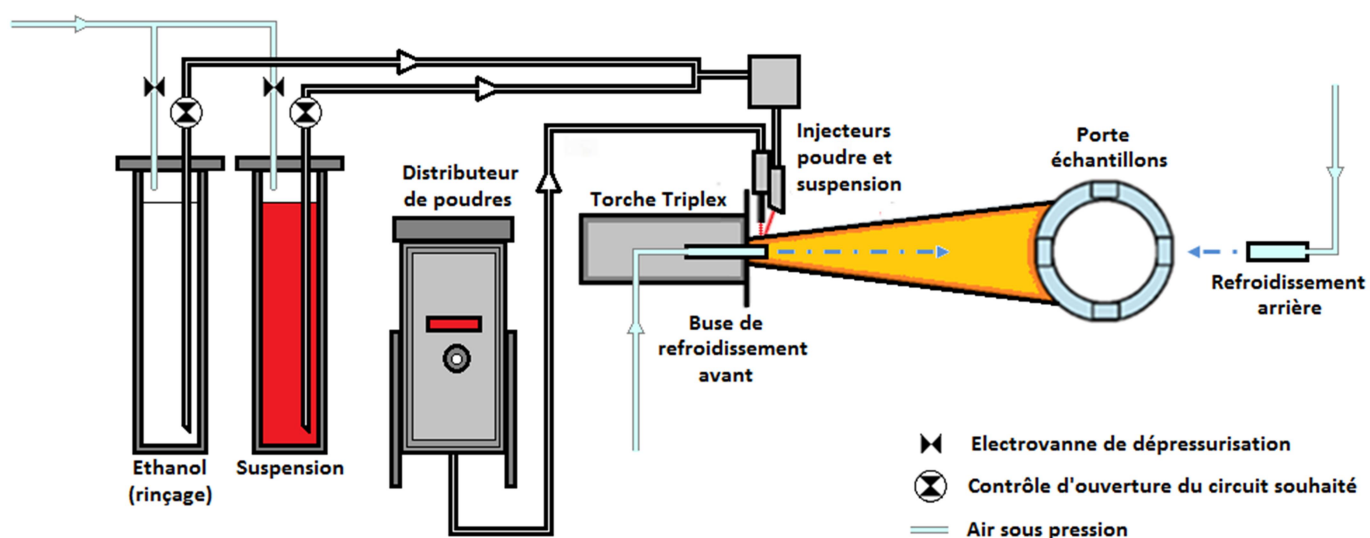


Figure 23 : Représentation schématique du système de projection

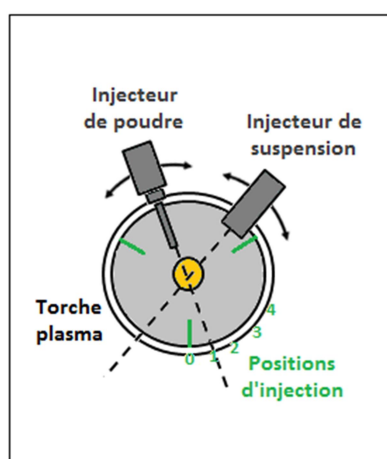


Figure 24 : Positionnement du système d'injection

II.2. Montages expérimentaux

Le verrou technique et scientifique à lever est de traiter, lors d'une même étape de projection, deux types de particules bien distinctes : micrométriques métalliques et

nanométriques céramiques. D'une part, l'emploi de métaux et de céramiques implique des degrés de difficulté de fusion très éloignés et donc des paramètres de projection différents. D'autre part, la faible inertie des particules nanométriques va nécessiter l'emploi de distances de projection réduites contrairement aux particules micrométriques. Différents montages jouant sur les positions, distances et formes d'injection ont alors été envisagés.

Dans un premier cas de figure, il est possible d'utiliser deux torches simultanément, l'une dédiée à la projection de poudre, l'autre à celle de suspension. On s'affranchit ainsi des problèmes liés aux différences de paramètres de projection mais les coûts de réalisation du revêtement se verraient grandement augmentés. On choisit donc de s'orienter vers des montages employant une seule torche.

Montage classique :

On pourra employer un montage de projection classique destiné à projeter un mélange des poudres micrométriques et nanométriques. Les particules les plus grosses devront alors entraîner les plus petites à travers le système d'injection pour finalement subir le même traitement dans le plasma (Figure 25a).

Montage hybride :

Dans ce type de montage, deux sortes d'injecteurs séparés sont utilisés conjointement. Les poudres micrométriques sont injectées de manière conventionnelle en voie sèche (injection poudre) alors que les poudres nanométriques sont injectées à l'aide d'un liquide porteur (injection de suspension).

Trois possibilités sont offertes par ce type de montage :

Il est possible de privilégier le traitement de la poudre micrométrique, qui régit la construction du dépôt en tant que matrice, au détriment du traitement des particules de suspension. Les injections de poudre et de suspension se font alors en sortie de tuyère et le substrat est placé à une distance relativement grande (Figure 25b).

A l'inverse, il est également possible de chercher un compromis entre le traitement de la poudre et de la suspension. Les deux injections se font alors au même niveau en sortie tuyère et le substrat est placé à une distance plus faible (Figure 25c).

Il est finalement envisageable d'injecter la poudre en sortie de tuyère tandis que l'injection de suspension a lieu en aval dans le jet de plasma. On conserve ainsi une distance de projection adaptée à la projection de poudre en espérant que la suspension soit suffisamment

bien traitée par le plasma malgré une injection éloignée de la sortie de tuyère où le jet de plasma est moins stable et d'enthalpie spécifique moindre (Figure 25d).

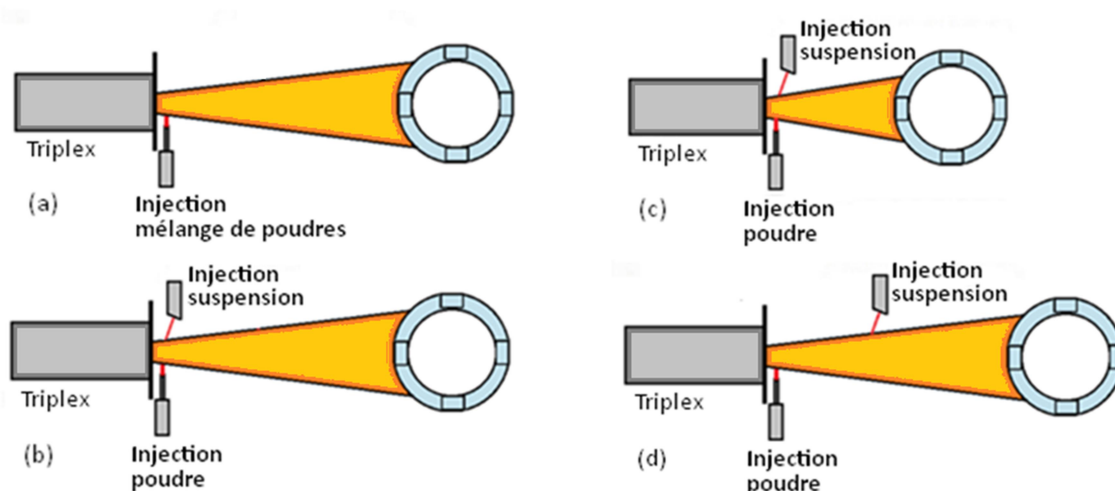


Figure 25 : Différents types de montage de projection

(a) Montage et distance de projection classiques d'APS avec injection d'un mélange des poudres

(b) Montage hybride avec distance classique de projection APS, injection de poudre et de suspension en sortie de tuyère

(c) Montage hybride avec distance de projection réduite SPS, injection de poudre et de suspension en sortie de tuyère

(d) Montage hybride avec distance classique de projection APS, injection de poudre en sortie de tuyère et injection de suspension en aval dans le plasma

Les deux premiers types de montages seront dans un premier temps confrontés dans une étude comparative de la faisabilité des dépôts.

II.3. Préparation des suspensions

La suspension d'alumine a été réalisée en se référant aux travaux précédents [24][132]. Elle se compose de particules nanométriques du matériau dispersées dans une phase liquide de transport par un dispersant. L'éthanol a été choisi comme solvant pour son énergie de vaporisation (841 kJ.kg^{-1}) bien moins importante que celle de l'eau (2257 kJ.kg^{-1}), l'alumine ayant un degré de difficulté de fusion élevé (cf chapitre 3 - §III.1). Le Beycostat C213, composé à 50% d'un monoester et à 50% d'un diester, a été utilisé comme dispersant pour son efficacité dans ce solvant. Le Tableau 18 résume les caractéristiques des suspensions réalisées.

Tableau 18 : Composition des suspensions

Poudre	Alumine AKP 30
Phase liquide	Ethanol
% massique de poudre en suspension	10 – 20
% massique de dispersant / poudre	2

La suspension est effectuée en diluant le dispersant dans la phase liquide sous agitation magnétique dans un premier temps. Après complète dispersion, la poudre d'alumine est introduite progressivement dans le mélange sous agitation par ajouts successifs de petites quantités (gramme par gramme). Des impulsions ultrasonores sont appliquées au cours du mélange et pendant 15 minutes afin de désagglomérer et homogénéiser l'ensemble.

II.4. Caractérisation du système de projection

II.4.1. Caractérisation de l'injection

Les trois cathodes de la torche Triplex sont à l'origine de la formation de trois lobes de plasma qui génèrent le jet de plasma en sortie. Une partie de l'étude sera consacrée à la visualisation et au positionnement spatial de ces lobes. Cette observation a été réalisée à l'aide du montage présenté Figure 26. Une caméra rapide Fastcam-1024PCI 100KC (Photron, Tokyo, Japan) pilotée par le logiciel Photron Fastcam (Tokyo, Japon) est utilisée pour recueillir les images du plasma de face, reflété dans un miroir intermédiaire, afin d'en visualiser les lobes. Un barrage d'air est placé entre la torche et le miroir pour le protéger du flux thermique du plasma. Les images d'une résolution de 378 ppp sont recueillies avec un temps d'exposition de $1,5 \mu\text{s}$ à la fréquence d'acquisition de $33 \mu\text{s}$. Elles sont ensuite traitées avec le logiciel ImageJ (National Institute of Health, États-Unis).

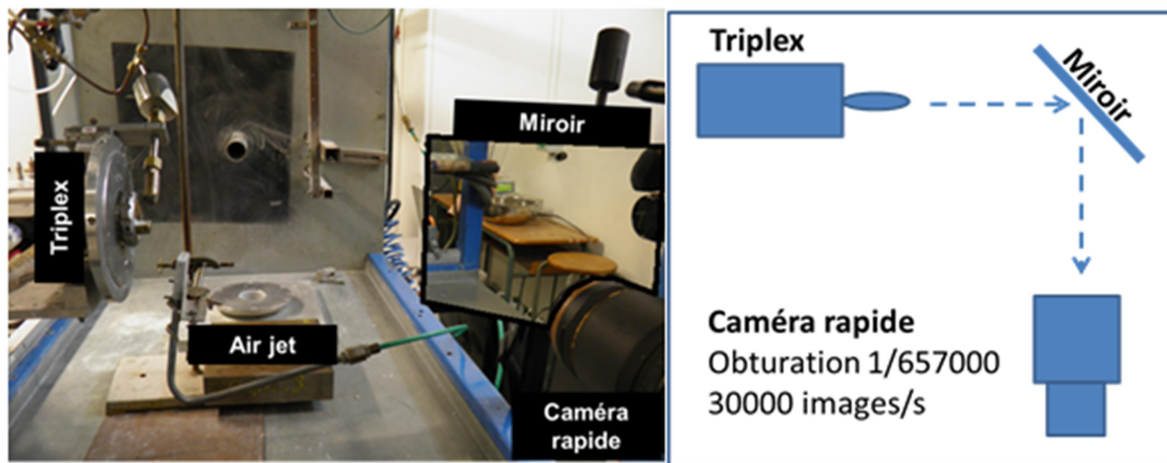


Figure 26 : Montage d'acquisition d'images du plasma de face

Un montage semblable (Figure 26) a ensuite été employé pour visualiser l'injection dans le jet de plasma afin de caractériser l'impact de la présence des lobes sur la pénétration du jet de suspension. La dispersion et la pénétration de la suspension dans le plasma seront alors visualisées sous forme d'ombre devant l'éclairement du plasma. De la même façon, le logiciel ImageJ sera employé pour traiter les images obtenues.

Un second type de montage (Figure 27) a été employé pour visualiser l'injection dans un plan latéral. La caméra rapide Fastcam-1024PCI 100KC est ici placée perpendiculairement à la torche et une lampe à arc ILP-1 (Olympus, Japon) délivrant une puissance de 120 W est positionnée en vis-à-vis. L'ombre de l'injection se déroulant dans le plan focal peut ainsi apparaître sur le fond clair induit par la lampe à arc.

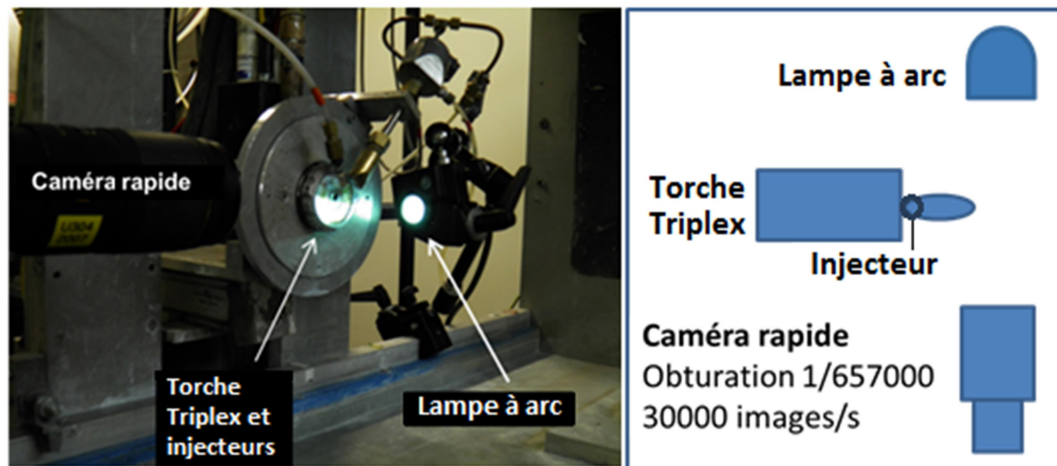


Figure 27 : Montage d'acquisition d'images du plasma de profil

II.4.2. Diagnostic des particules en vol

Un diagnostic de la température et de la vitesse des particules en vol a été réalisé à l'aide du SprayWatch-2i (Oseir Ltd.). Ce dispositif permet, via une caméra, la visualisation en vol des particules projetées et l'enregistrement de leur trajectoire, vitesse et température. La caméra est placée dans un axe perpendiculaire à l'axe de la torche plasma sur lequel elle est focalisée. Le volume observé par la caméra dépend de la distance de focalisation (réglable de 185 à 400 mm) et de la profondeur de champ que l'on veut utiliser qui est fonction de l'ouverture de l'optique de l'objectif. Le volume observé employé dans cette étude est de $38 \times 29 \times 6 \text{ mm}^3$ (respectivement FoV X x FoV Y x Dof sur le schéma Figure 28). La vitesse est calculée à partir de la mesure de la trace laissée par la particule sur une image CCD (distance parcourue) pour un temps d'exposition connu (5 μs). Quant aux mesures de températures, elles sont réalisées par pyrométrie bi-chromatique sur particules isolées et sur flux de particules. Les relevés de température et de vitesse des particules sont réalisés à la distance de projection dans le volume de mesure défini précédemment.

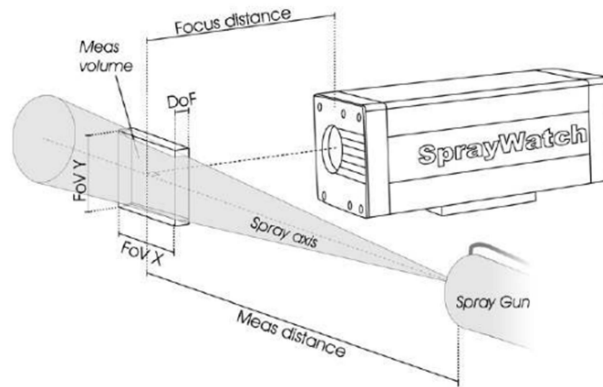


Figure 28 : Schéma de principe du système Spray Watch

III. Techniques de caractérisation des dépôts

III.1. Préparation des échantillons pour la caractérisation

Observations microscopiques et mesures de dureté sur coupe

La microstructure des dépôts a été observée en surface, coupe et fracture par microscopie électronique ou optique.

L'observation des surfaces a pu être réalisée brute ou après polissage spéculaire sur des papiers SiC de grade 120, 320, 600, 1000, 2500 puis 4000 lubrifiés à l'eau avant une finition à la silice colloïdale. Les échantillons sont soigneusement nettoyés entre chaque étape de polissage et une attention particulière est portée afin de ne pas ôter trop de matière (les dépôts faisant environ 500 microns d'épaisseur).

L'observation des échantillons a également été réalisée en fracture sur des fragments de dépôts bruts détachés de substrats lisses.

Finalement, l'observation des échantillons en coupe nécessite plusieurs étapes préparatoires. Les échantillons sont enrobés avec une résine époxy thermodurcissable (issu du mélange Epoxy Thin - Epoxy Hardener, Buehler) par imprégnation sous basse pression (25 mmHg). L'imprégnation permet une manipulation plus aisée des échantillons et un renforcement du matériau par remplissage des pores ouverts. Une microtrancheuse IsoMET 4000 (Buehler) est utilisée pour réaliser la coupe des échantillons par tronçonnage abrasif sous eau en employant une meule résinoïde et une vitesse de coupe lente (3 mm/min). La section est finalement polie de la même façon que les surfaces.

Tests tribologiques

Les coefficients de frottement mesurés aux cours des tests tribologiques sont fortement dépendants de la rugosité de surface du matériau projeté. Or cette dernière dépend du type de revêtement réalisé et des paramètres opératoires. Afin de comparer le comportement des différents dépôts sans artefacts, l'état de surface doit donc être le même. Les revêtements seront donc polis de la même façon que pour les observations de surface afin d'obtenir une rugosité finale de l'ordre de 0,1 micron (Ra) en évitant d'ôter trop de matière. L'épaisseur restante de revêtement doit être suffisante pour permettre l'usure du revêtement au cours de l'essai tribologique sans interaction du substrat.

Fluorescence X

La surface analysée en vue du dosage des éléments constitutifs des dépôts doit être plane et la surface d'analyse est de quelques centimètres carrés. Les échantillons sont enrobés dans une résine servant de support pour s'adapter au porte-échantillon de 4 cm de diamètre et la surface analysée est polie de la même façon que pour les tests tribologiques pour éviter tout artefact de mesure par la rugosité de surface.

III.2. Caractérisation microstructurale des dépôts

III.2.1. Microscopie

Microscopie optique (MO)

Un microscope binoculaire Eclipse LV100D-U (Nikon, Japon) couplé à une caméra numérique DS-Fi1 (Nikon, Japon) pilotée par le logiciel NIS-Elements (Nikon, Japon) a été utilisé pour observer les échantillons en lumière directe. Coupes et surfaces ont ainsi été observées.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure des dépôts, la morphologie des poudres et l'aspect des traces d'usure et des débris issus des tests tribologiques ont été observées à l'aide d'un microscope PHILIPS XL 30 équipé d'un détecteur EDS (spectroscopie dispersive en énergie) permettant l'analyse chimique. Des images ont été prises en contraste topographique (électrons secondaires) et en contraste chimique (électrons rétro-diffusés). Si l'échantillon n'est pas conducteur, l'observation va nécessiter la métallisation de sa surface. Une fine couche (10 à 20 nm) de platine ou d'or/palladium est alors déposée par pulvérisation.

Dans la dernière partie de cette étude (cf chapitre 5), réalisée en collaboration avec le département d'ingénierie « Enzo Ferrari » de l'université de Modène (Italie), un microscope électronique à balayage haute résolution Nova NanoSEM a été utilisé, permettant notamment une observation plus détaillée de la microstructure.

III.2.2. Diffraction des rayons X

Les différentes phases présentes dans les poudres de départ et les différents dépôts élaborés par projection ont été identifiées par diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 (Siemens, Munich, Allemagne) employant une anti-cathode en cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$). Cet appareil est basé sur une géométrie Bragg Brentano ($\theta, 2\theta$) pour laquelle la distance échantillon-détecteur est constante quel que soit l'angle θ entre le faisceau incident et les plans diffractants. La surface analysée est de l'ordre du millimètre carré pour une profondeur de pénétration des rayons X de quelques microns. L'identification des phases a été faite à l'aide du logiciel EVA (Brukers AXS) par comparaison des diagrammes de diffraction avec les fiches ICCD de la base de données internationale (International Centre for Diffraction Data).

III.2.3. Fluorescence X

La matière bombardée par des rayons X est excitée et réémet de l'énergie sous la forme, entre autre, de rayons X. Le spectre de rayons X émis par la matière permet son analyse qualitative et quantitative. La composition élémentaire et la concentration massique en éléments pourront ainsi être déterminées. Cette technique est utilisée pour quantifier la proportion relative des différents éléments présents dans les dépôts composites afin d'estimer la teneur finale en éléments d'apport dans les dépôts.

La mesure est réalisée à l'aide d'un spectromètre automatisé ARL SMS-Omega (Thermo Scientific) piloté par le logiciel OXSAS (Thermo Scientific). L'échantillon est placé dans un support en rotation évidé sur un cercle de 3 cm de diamètre associé à une surface d'analyse de quelques centimètres carrés. Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Optiquant 5.55.

La technique de fluorescence X ne permet cependant pas le dosage des éléments légers tels que l'oxygène ou le bore. Cependant, les éléments principaux Ni, Cr, Y et Al constitutifs du NiCrAlY et du renfort alumine seront quantifiables ce qui permettra de remonter aux proportions relatives de ces différents constituants dans le composite (annexe 1). A chaque

analyse l'absence de fer sera vérifiée afin de s'assurer de la non influence du substrat sur la mesure.

III.2.4. Spectrométrie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées au département d'ingénierie Enzo Ferrari de l'université de Modène (Italie) sur un appareil de type LabRam (Horiba Jobin-Yvon, Villeneuve D'Ascq, France) utilisant un laser He:Ne de longueur d'onde 632,81 nm. Elles permettent d'identifier la composition et la structure d'un composé. Ces analyses ont principalement permis d'identifier les oxydes présents dans les sillons d'usure et à la surface des échantillons ayant subi un traitement en température.

III.2.5. Rugosimétrie

L'état de surface des échantillons après projection et les profils des sillons d'usure ont été caractérisés par un profilomètre Surtronic 25 (Taylor-Hobson, Leicester, Angleterre) équipé d'une pointe diamant de rayon 5 μm . Les valeurs numériques exploitées sont la moyenne d'une dizaine de mesures réalisées sur des profils décalés d'un angle de 45° les uns des autres sur une longueur de 4 mm.

La norme ISO 4287 [133] définit les critères de rugosité d'une surface selon les paramètres R_a , R_z , R_{Sm} , R_{sk} , R_{ku} , R_{HTp} , R_p et R_v . Le R_a caractérise la rugosité moyenne établie par la moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs d'un profil (Figure 29). L'état de surface des échantillons sera donc principalement caractérisé par le R_a .

L'analyse des profils de sillon d'usure sera développée paragraphe III.5.

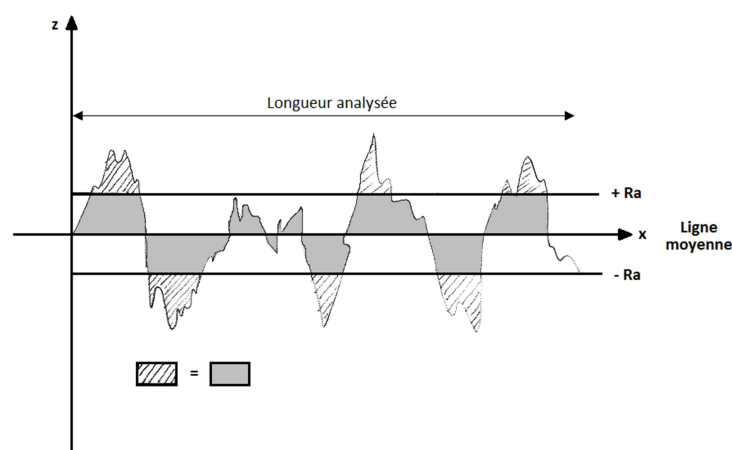


Figure 29 : Profil d'une surface

III.2.6. Porosimétrie

La porosité ouverte des dépôts a été mesurée sur des écailles de revêtement à l'aide d'un porosimètre par intrusion de mercure de type Autopore IV 9510 (Micromeritics). Cette mesure est basée sur l'évaluation de la quantité de mercure qui peut être insérée dans les pores d'un solide à différentes pressions. Elle informe sur le volume et la distribution de la taille des pores.

III.3. Évaluation des propriétés mécaniques

III.3.1. Microdureté Vickers

La dureté des différents revêtements a été mesurée sur coupe à l'aide d'un duromètre MicroMet 6040 (Buehler). Un indenteur de type Vickers (pyramide à base carrée d'angle au sommet de 136°) a été employé avec une force exercée de 500 g pendant 15 s et 10 mesures ont été moyennées afin d'établir la valeur de dureté. Cette dernière est déterminée à partir de la mesure des diagonales de l'empreinte carrée laissée par l'indenteur d'après la relation :

$$HV = 0,1891 \times \frac{P \times 9,807}{d^2}$$

avec HV la dureté (MPa), P la charge appliquée (kg) et d la diagonale de l'empreinte (mm).

Le logiciel OmniMet MHTSA a été utilisé pour piloter le duromètre et automatiser le traitement des mesures.

Dans la dernière partie de cette étude, la micro dureté H_{IT} a également été évaluée à l'aide d'un indenteur Berkovich (pyramide à base triangulaire d'angle au sommet de 65,03°) placé sur une plateforme automatisée équipée d'un module Micro-Combi Tester (CSM Instruments) avec une charge appliquée de 3 N pendant 15 s en suivant la norme ISO 14577. Elle est définie par la relation :

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p}$$

où F_{max} est la charge maximale appliquée et A_p est l'aire de contact projetée sur la surface.

III.3.2. Test d'adhérence

L'adhérence et la cohésion des dépôts ont été évaluées par le test ASTM Standard C633-79 [134] à l'aide d'une machine de traction Adamel-Lhomargy DY 26. La colle HTK Ultra Bond 100 (HTK Hamburg) a été utilisée pour la réalisation de l'assemblage de traction dans lequel les

deux extrémités d'un échantillon revêtu sont collées à deux plots de traction servant à la fixation dans l'appareillage. Le dépôt doit être suffisamment épais pour que la colle ne diffuse pas jusqu'à l'interface dépôt/substrat faussant ainsi les mesures. Une épaisseur de 400 μm est nécessaire à minima, cette épaisseur dépendant cependant de la porosité des dépôts. Les essais de traction ont finalement été réalisés avec une vitesse de traction de 0,8 mm/min.

III.4. Analyse thermique

Une analyse thermique a été réalisée sur le NiCrAlY servant de base au dépôt afin d'évaluer son comportement à l'oxydation sous air. L'analyse a été menée sur un appareil STA 429 (Netzsch) permettant une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et thermogravimétrie (TG) couplées. L'analyse a été réalisée en effectuant une montée en température de 20°C/min depuis l'ambiante jusqu'à 1400°C sous air.

III.5. Caractérisation du comportement tribologique

Le comportement tribologique des dépôts a été évalué à température ambiante à l'aide d'un tribomètre de type « pion-disque » de chez CSM Instruments (Peseux, Suisse). L'essai tribologique permet d'évaluer l'usure et le coefficient de frottement des matériaux testés. La mesure consiste à faire frotter une bille calibrée immobile soumise à une charge donnée à la surface d'un échantillon, poli dans cette étude, et mis en rotation. La bille est montée à l'extrémité d'un bras de levier équipé d'un capteur de déplacement qui mesure la déflexion due au frottement de la bille sur le dépôt (Figure 30).

Le Tableau 19 récapitule l'ensemble des paramètres opératoires. Une bille d'alumine de 6 mm de diamètre a été choisie comme matériau antagoniste avec une charge appliquée de 5 N. La vitesse de glissement est de 0,1 m/s sur un parcours de 2000 m et pour un rayon de piste de 5 mm. Les essais sont réalisés en environnement atmosphérique sec, sans lubrification et sans soufflage des débris d'usure. Avant chaque essai, l'échantillon poli et la bille sont nettoyés et dégraissés à l'éthanol.

Le comportement tribologique des dépôts a été évalué en température, à 400 et 700°C, en partenariat avec l'université de Modène (Italie). L'établissement est pourvu du même type de tribomètre cependant équipé d'un four de chauffage par résistance dans lequel est placé l'échantillon et à travers lequel passe le support de la bille. La bille et l'échantillon sont amenés à la température souhaitée avant d'être mis en contact au démarrage du test. Un thermocouple placé en contact avec le dos de l'échantillon assure que l'équilibre thermique est bien atteint au lancement et permet d'assurer le maintien de la température au cours de l'essai. Outre la

température, tous les autres paramètres expérimentaux sont identiques à ceux de la mesure à température ambiante.

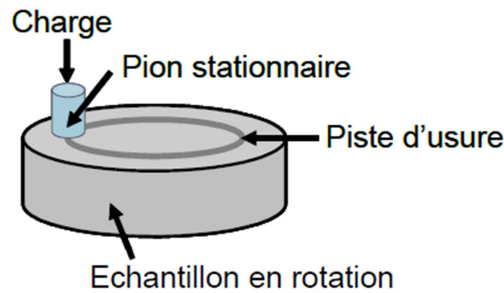


Figure 30 : Schéma de principe d'un tribomètre pion-disque

Tableau 19 : Paramètres des essais tribologiques

Bille d'alumine	Diamètre 6 mm
Charge appliquée	5 N
Rayon	5 mm
Distance parcourue	2000 m
Vitesse linéaire	0,1 m/s
Soufflage des débris	non

Évaluation du frottement

La force de frottement qui s'oppose au glissement de deux corps en mouvement relatif est déterminée par le coefficient de frottement μ . Il se définit comme le rapport de la force tangentielle notée F_t sur la force normale supportée par le contact F_n :

$$\mu = \frac{F_t}{F_n}$$

La valeur du coefficient de frottement est calculée et enregistrée par le logiciel d'acquisition à une fréquence de 10 Hz sur l'ensemble de la distance parcourue.

Évaluation de l'usure

L'usure est la conséquence directe du frottement. Le taux d'usure est évalué à partir du volume de matière perdue en fonction de la distance parcourue :

$$\text{taux d'usure} = \frac{V}{F_n \times l} = \frac{2 \times \pi \times r \times A}{F_n \times l}$$

avec V le volume de matière perdue (m^3), F_n la charge appliquée (N), l la longueur du test (m), r le rayon de test (m) et A la section du sillon (m^2).

Après chaque essai, l'aire et la profondeur maximale du sillon (Figure 31) sont évaluées à l'aide du rugosimètre présenté paragraphe III.2.5. Douze profils bidimensionnels de la piste d'usure sont établis suivant les rayons du disque et uniformément répartis le long de la piste d'usure.

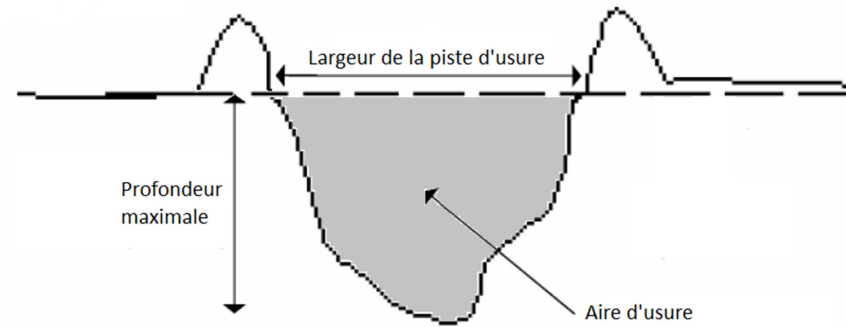


Figure 31 : Aspect d'un profil de piste d'usure

Chapitre 3. Caractérisation de la torche tri-cathodes et détermination des paramètres de projection

Dans cette étude, de nombreux paramètres sont à définir en vue de réaliser des revêtements protecteurs pour l'application visée. Pour cela, la maîtrise de l'outil de projection est nécessaire.

L'objectif de ce chapitre est d'approfondir la compréhension du fonctionnement de la torche tri-cathode. Dans un premier temps, on définira l'impact du jet de plasma à trois lobes sur le traitement des particules et la construction des dépôts. Dans un second temps, différents paramètres de projection seront explorés afin de répondre à la problématique de projection hybride mêlant poudre et suspensions.

I. Visualisation des lobes de plasma

Une première étude, menée au laboratoire, du comportement de la torche Triplex a été réalisée par E.Brousse [135]. Les évolutions paramétriques de l'enthalpie spécifique, des flux thermiques transférés du plasma au substrat et des fluctuations de tension y ont principalement été étudiées. Cette étude a notamment montré que, par construction, la torche présente une réelle diminution des fluctuations globales du jet de plasma quel que soit le mélange de gaz plasmagènes en comparaison à une torche monocathode conventionnelle.

La présence de trois cathodes dans la torche induit un plasma décomposé en trois zones distinctes de distribution de température et de vitesse dans la coupe du jet de plasma à proximité de la sortie de buse ; nous les appellerons lobes. L'intensité et la position de la distribution triangulaire seraient déterminées par les paramètres de projection tels que le débit de gaz, le courant électrique et les proportions du mélange de gaz [116][136]. Cette symétrie à 120° des trois arcs constituant le jet offrirait ainsi la possibilité d'optimiser l'injection de poudre en se basant sur l'effet cage (cf chapitre 1 - § IV.4). Le fournisseur de la torche Triplex a ainsi distingué les cinq positions d'injection décrites Figure 16 et Figure 24 (cf chapitre 1 - § IV.4 et chapitre 2 - § II.1.3).

Mise en évidence des lobes et de leur rotation

Dans cette partie, la présence de ces lobes a été caractérisée par imagerie en employant le montage expérimental présenté Figure 26 (cf chapitre 2 - § II.4.1) où la caméra rapide recueille les images du plasma face à la sortie de tuyère à l'aide d'un miroir intermédiaire. Un temps d'ouverture de 1,5 μ s est utilisé avec une fréquence d'acquisition de 30 kHz.

La Figure 32 est une séquence d'images obtenues à l'aide de la caméra rapide. Sur la première image de la séquence apparaissent clairement les trois lobes induits par les trois

cathodes de la Triplex. En suivant la séquence, on peut observer un effet de rotation des lobes laissant une trainée lumineuse dans le plasma. Cette rotation est certainement liée à l'injection en vortex des gaz dans la torche.

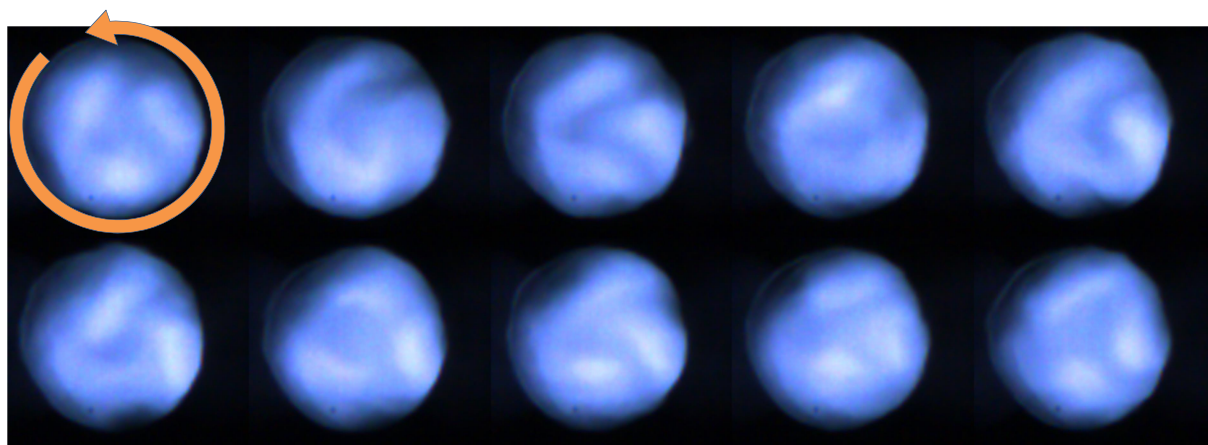


Figure 32 : Séquence d'observation du plasma permettant la mise en évidence des lobes et de leur rotation
(paramètres employés : Ar (70 L/min), $I = 450$ A)

Influence des paramètres de projection

Afin d'observer la position moyenne des trois lobes de plasma, l'intensité moyenne d'une centaine d'images issues d'une prise de caméra rapide a été sommée à l'aide du logiciel ImageJ (Figure 33 a). Les lobes ont alors été mis en évidence par une correction du contraste (+80%) et de la luminosité (-40%) des images obtenues (Figure 33 b). Les trois lobes apparaissent ainsi nettement. On remarque que l'un d'eux paraît « éteint » suite au traitement d'image probablement à cause d'un léger désaxage de la caméra ou de l'usure plus marquée d'une cathode.

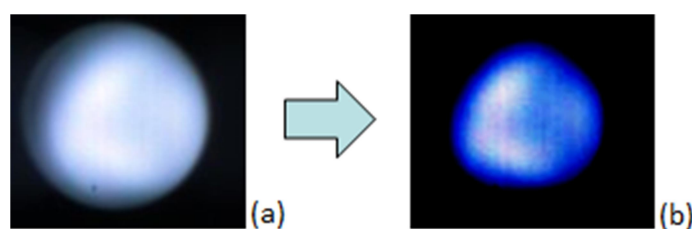


Figure 33 : Révélation des lobes de plasma : (a) Sommation d'une centaine d'images brutes (b) Après correction par traitement d'image

La position moyenne des lobes a alors été évaluée en fonction des paramètres de projection. L'évolution de ces paramètres est en effet susceptible d'avoir un impact sur l'orientation des lobes. La Figure 34 illustre l'évolution de leur position moyenne en fonction de l'intensité du courant d'arc et des débits d'argon employés. La localisation moyenne des lobes ne semble pas être particulièrement affectée par la gamme de paramètres choisis ($350 \text{ A} < I < 450 \text{ A}$, $50 \text{ L/min} < \text{Ar} < 90 \text{ L/min}$). De plus, un profil global de l'intensité des images a été obtenu

par analyse des niveaux de gris (Figure 35). On observe une diminution de l'intensité lumineuse de l'image liée à la diminution du courant du plasma. Elle n'est cependant que très peu affectée par l'évolution du débit de gaz. Une diminution de la largeur de profil à mi-hauteur peut également être observée, associable à une diminution du diamètre du plasma, l'expansion du jet étant moindre avec la diminution de l'intensité.

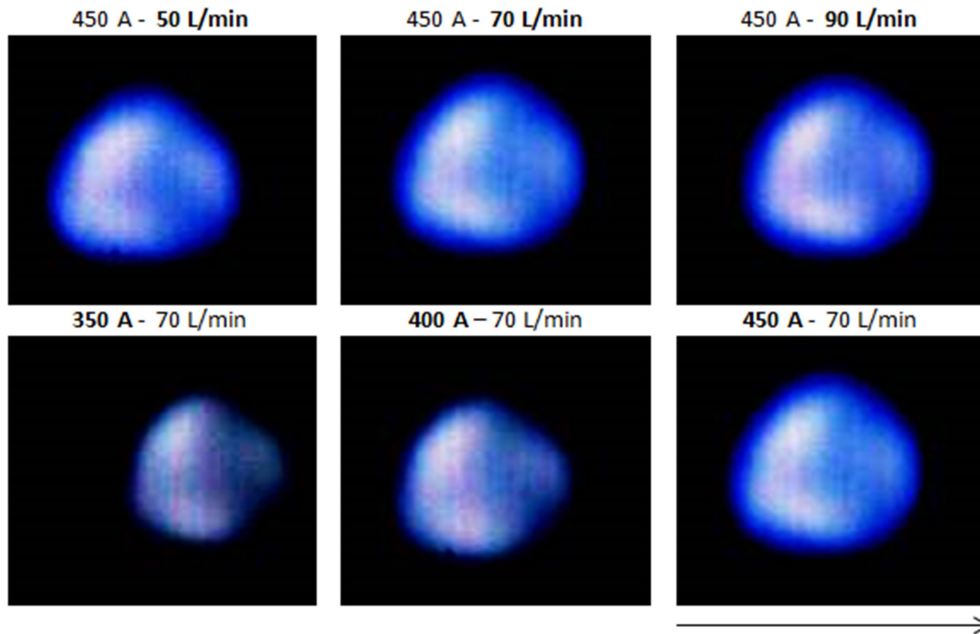


Figure 34 : Position moyenne des lobes en fonction des paramètres de projection (intensité et débit d'argon)

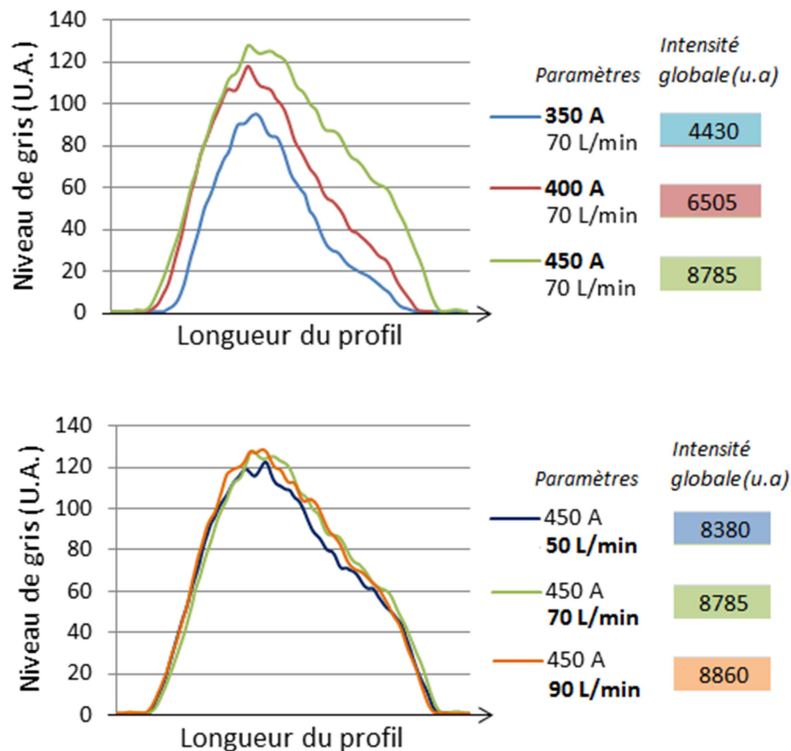


Figure 35 : Étude de l'intensité lumineuse des lobes en fonction des paramètres de projection

II. Injection des poudres et des suspensions

La présence des trois lobes de plasma visualisés précédemment pourrait impliquer une différence de traitement des particules en fonction de la position d'injection dans le plasma. En effet, la pénétration et le traitement des particules pourraient différer selon que l'injection des poudres soit réalisée dans un lobe ou entre deux lobes.

Cinq positions d'injection différentes ont été proposées par Sulzer, numérotées de 0 à 4. Trois supports d'injecteurs solidaires à 120° les uns des autres sur la bague de tête de la torche peuvent donc être orientés selon ces positions. La Figure 36 illustre la position observée des lobes de plasma et les différents points d'injection proposés par le fournisseur tous les 20° . (Remarque : la position des lobes a été observée à l'aide d'un miroir au paragraphe précédent ; l'image a été ici redressée pour transcrire la position réelle des lobes et des positions d'injection proposées).

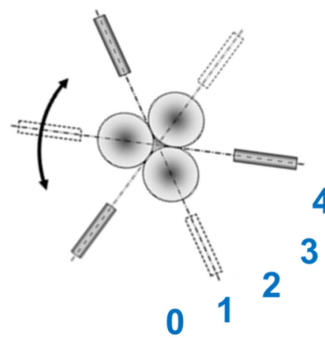


Figure 36 : Schéma de position des trois lobes de plasma vis-à-vis des points d'injection

II.1. Comportement de la poudre en fonction du point d'injection

Afin de déterminer l'impact des positions d'injection sur le traitement des particules micrométriques, un diagnostic des particules en vol a été réalisé par le Spray Watch-2i (Oseir Ltd.) sur la poudre de NiCrAlY. Les mesures ont été réalisées sur l'axe de la torche à une distance de 100 mm de la sortie de tuyère pour une intensité de 450 A et un débit d'argon de 70 L/min retranscrivant les paramètres de projection employés ultérieurement pour la réalisation des dépôts.

Sur la Figure 37, de très faibles variations sont observées dans le traitement des particules. Les mesures de vitesse et de température de surface des particules ne varient respectivement que d'une dizaine de m/s et d'une vingtaine de degrés. Ces différences peu

significatives ne devraient donc pas impliquer de modifications majeures dans la construction du dépôt. Cela a été vérifié par la réalisation et l'observation de la microstructure des dépôts obtenus pour chacune des positions d'injection proposées qui ne révèle pas de différence significative.

Pour les paramètres de projection employés, le point d'injection ne semble donc pas affecter le traitement de la poudre micrométrique de NiCrAlY. Les poudres nanométriques mises en suspension pourraient cependant y être plus sensibles.

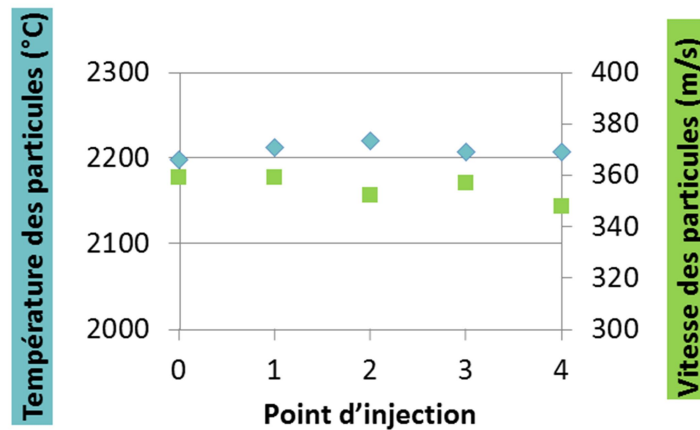


Figure 37 : Diagnostic des particules de NiCrAlY en cours de projection pour les différentes positions d'injection

II.2. Comportement de la suspension en fonction du point d'injection

Optimisation de la pression d'injection

Dans un premier temps, l'injection de la suspension dans le jet de plasma a été étudiée à l'aide de la caméra rapide placée perpendiculairement à l'axe de la torche et en vis-à-vis d'une lampe à arc (cf chapitre 2 - § II.4.1, Figure 27) afin d'observer l'ombre de la suspension injectée dans le jet de plasma. Un temps d'ouverture de 1,5 μ s est utilisé pour une fréquence d'acquisition de 30 kHz. L'intensité minimale d'une centaine d'images issues d'une prise de caméra rapide a alors été sommée à l'aide du logiciel ImageJ. La sortie de tuyère est délimitée par deux lignes tandis que le trait central indique le centre du jet de plasma. L'ombre du jet de suspension apparaît sur le fond clair induit par la lampe à arc (Figure 38).

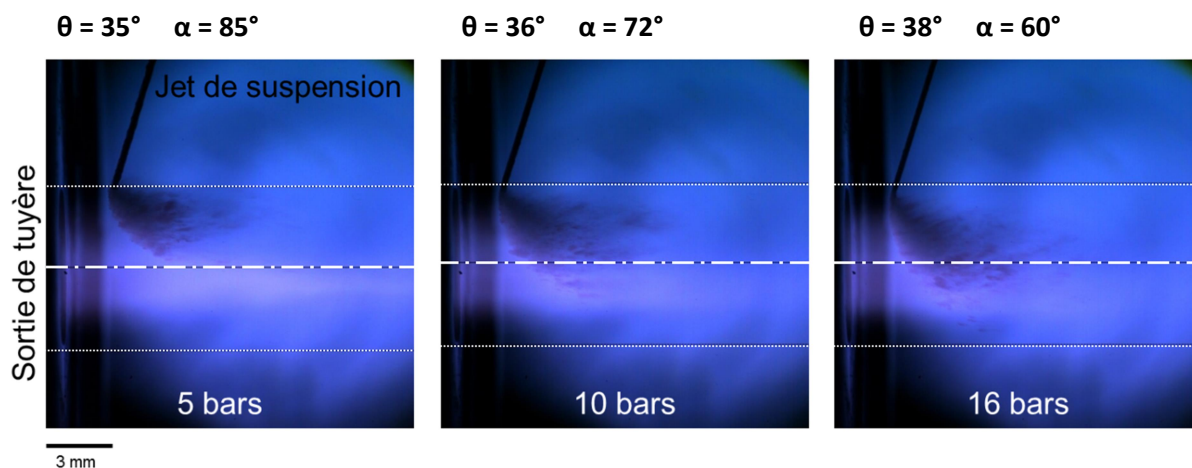


Figure 38 : Pénétration et dispersion de la suspension dans le jet de plasma en fonction de la pression d'injection

L'impact de la pression d'injection a d'abord été étudié afin d'optimiser la pénétration de la suspension dans le jet de plasma nécessaire au bon traitement des particules. Afin d'évaluer la qualité de l'injection, Etchart-Salas [137] a défini des paramètres mesurables permettant de qualifier la dispersion et la pénétration du jet de liquide dans le plasma. Deux angles sont mesurés (Figure 39) :

- l'angle de dispersion θ du jet de liquide après sa pénétration dans le plasma
- l'angle de déviation α représentant le degré de pénétration de la suspension

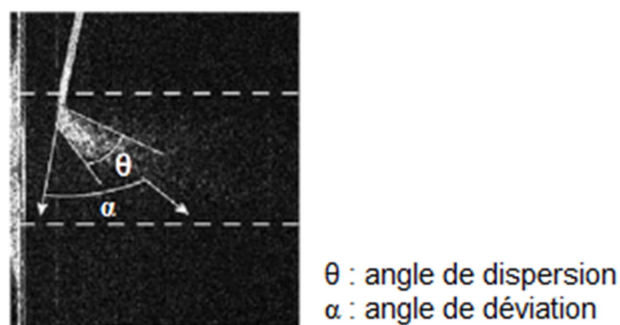


Figure 39 : Définition des angles caractérisant l'injection de suspension [137]

La dispersion θ est représentative de l'homogénéité du traitement des gouttes, une forte dispersion augmentant la probabilité d'avoir des particules qui circulent en périphérie du jet de plasma où les traitements thermiques et cinétiques sont moins efficaces. La déviation α représente le degré de pénétration de la suspension dans le plasma qui est proportionnelle au ratio entre la quantité de mouvement de la suspension « $\rho_s v^2$ » et celle du jet de plasma « $\rho_p u^2$ ».

Les angles θ et α ont été mesurés pour chacune des images associées à différentes pressions d'injection de la suspension d'alumine (Figure 38) pour une intensité de 450 A et un débit d'argon de 70 L/min (cf chapitre 3 - § II.1). La pression du réservoir de 5, 10 puis 16 bars

correspond respectivement à des vitesses d'injection de 25,5, 32 et 41,5 m/s (estimées à partir de la mesure du débit de suspension ramené à la section de passage de l'injecteur).

On constate ici que l'angle de dispersion reste relativement identique (environ 36°) en augmentant la pression d'injection, la distribution de trajectoire des gouttes reste donc similaire quelle que soit la vitesse de la suspension en raison de la grande stabilité du plasma délivré par la Triplex. Cependant, la déviation α du jet va diminuer avec l'augmentation de pression corrélée à une meilleure atteinte de l'axe de la torche par le liquide. Pour une pression de 5 bars, l'angle de déviation est important (85°) et associé à une dispersion du liquide en périphérie du plasma traduisant une quantité de mouvement insuffisante de la suspension pour pénétrer correctement au cœur du plasma. Pour une pression de 16 bars, l'angle α a diminué (60°) tandis que le cône de fragmentation visible du liquide atteint largement l'axe central où les caractéristiques du plasma assurent un meilleur traitement des particules.

Une « bonne » injection pourra être définie par un faible cône de dispersion se situant à proximité de l'axe du plasma. Ici, l'angle θ entre 35 et 40° suggère un traitement du liquide relativement homogène et un angle de déviation de 60 à 70° traduit une pénétration convenable de la suspension lorsqu'elle atteint la zone centrale du plasma. Une pression d'injection de 13 bars semble un bon compromis pour étudier l'impact des lobes de plasma sur l'injection.

Impact de la position d'injection

Afin d'observer l'impact du point d'injection sur le traitement de la suspension, le montage ayant permis la visualisation des lobes du plasma a de nouveau été employé (cf chapitre 3 - § I). L'ombre de la suspension apparaît dans le plasma et permet également l'évaluation de la dispersion et de la pénétration du liquide dans le jet de plasma. Ces observations ont été faites sur le solvant seul (éthanol) après avoir vérifié la similitude de comportement du liquide avec une suspension chargée à 10%_m. Chaque observation est de nouveau la somme en intensité d'une centaine d'images de caméra rapide. Les prises ont été réalisées pour les différentes positions d'injection avec les paramètres de projection définis précédemment.

Pour chaque position, deux observations sont menées : une de face et une de profil. Sur la Figure 40, l'observation des profils montre une dispersion, une déviation et une pénétration du jet de liquide sensiblement identique quelle que soit la position d'injection (dans un lobe ou entre deux lobes). Cette observation se vérifie sur l'expérience réalisée face au plasma où l'ensemble de ces paramètres peut être considéré sous un autre angle. L'ensemble des images obtenues semble pouvoir se superposer.

Pour l'ensemble des positions d'injection testées, il n'apparaît donc pas de claire différence de traitement de la suspension dans le jet de plasma pour les paramètres de projection employés ; la pénétration et la dispersion de cette dernière restent semblables quel que soit le point d'injection. Remarquons cependant que cette technique d'imagerie ne laisse apparaître que la fragmentation du jet de liquide dans le plasma et ne permet pas de visualiser les particules les plus fines. Le comportement plus détaillé suivi par les particules de suspension dans le jet de plasma suite à la fragmentation ne peut malheureusement pas être observé et pourrait éventuellement présenter des différences plus notables.

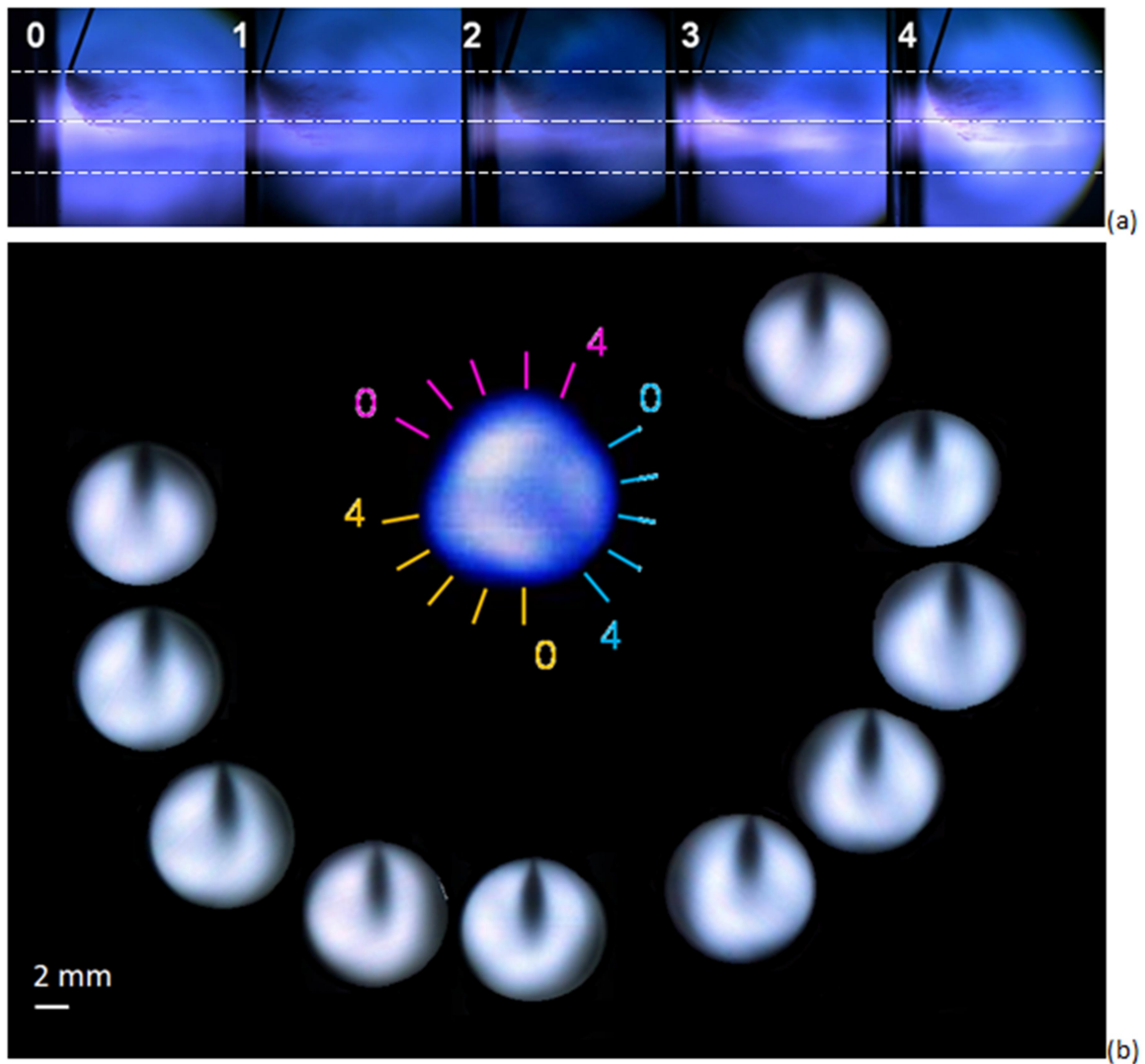


Figure 40 : Observation de la pénétration de la suspension dans le jet de plasma en fonction du point d'injection (a) : profil (b) : face

III. Définition des paramètres de projection

III.1. Approche préliminaire

Degrés de difficulté de fusion

Le traitement thermique d'une poudre dépend, entre autres, des propriétés thermophysiques du matériau. Pour quantifier la difficulté de fusion d'un matériau, la relation semi-empirique suivante peut être utilisée [117] :

$$\text{Degré de difficulté de fusion } DDF = \frac{mc_p \times (T_f - T_0) + mL_f}{\sqrt{\rho}}$$

- Où
- m : masse du matériau considéré (kg)
 - c_p : chaleur spécifique du matériau à sa température de fusion (J/kg.K)
 - T_f : température de fusion du matériau (K)
 - T_0 : température initiale prise égale à 300 K
 - L_f : chaleur latente de fusion (J/kg)
 - ρ : masse volumique du matériau (kg/m³)

Ce rapport compare :

- la quantité d'énergie nécessaire pour amener les particules de poudre à leur température de fusion [$mc_p \times (T_f - T_0)$] et pour réaliser leur fusion [mL_f]. Plus cette quantité est élevée, plus l'apport d'énergie par le plasma devra être important.
- et le temps de séjour des particules dans le plasma. Ce temps est lié à la densité ρ du matériau puisqu'une poudre de plus faible densité a une accélération plus élevée et un temps de séjour moins long dans le jet de plasma et par conséquent un traitement thermique moins efficace.

Plus le DDF est élevé, plus le matériau est difficile à fondre. Il est alors nécessaire de choisir des gaz plasmagènes ayant des propriétés énergétiques et thermiques plus élevées (enthalpie et conductivité thermique) ou d'avoir des vitesses de particules inférieures ou des jets de plasma plus longs pour accroître le temps de séjour des particules dans le jet de plasma.

En règle générale, les céramiques présentent des degrés de difficulté de fusion élevés alors que les métaux présentent des valeurs plus faibles liées à leurs densités plus élevées et leurs chaleurs latentes de fusion plus faibles. Ceci se vérifie dans le cadre de nos matériaux : l'alliage de NiCrAlY présente un DDF de l'ordre de 10 335 J.m^{3/2}/kg^{1/2} contre 57 528 J.m^{3/2}/kg^{1/2}

pour l'alumine. À priori, les paramètres de projection optimaux de ces deux types de matériaux devraient être sensiblement différents.

Choix de la gamme de paramètres

Par le calcul du DDF, nous avons vu que le NiCrAlY est relativement facile à fondre contrairement à l'alumine. En conséquence, les paramètres de projection peuvent s'avérer très différents. De plus, l'utilisation d'une poudre micrométrique ou d'une suspension chargée en poudres nanométriques fait également appel à des conditions relativement différentes. Pour traiter notre problème, les paramètres choisis devront s'adapter aussi bien à la projection de poudres micrométriques métalliques que de suspensions céramiques.

Les travaux de Richardt et al. sur la projection de NiCrAl [138], les travaux de Mauer, Vaßen et al. [139][140][118] sur la projection de poudre de zircone par Triplex et les travaux de Brousse [135] et Kaßner et al. [141] sur la projection de suspension ont été employés pour établir une première approche des paramètres de projection adoptés dans le cadre de l'utilisation d'une torche TriplexPro-200 pour différents types de matériaux (métaux, céramiques) en APS et SPS.

Du fait de leur facilité de fusion, des intensités globalement plus faibles sont employées pour la projection de métaux (280 - 320 A) par rapport aux céramiques (450 – 500 A). On note généralement un débit de gaz principal de l'ordre de 40 à 50 L/min d'argon associé à un débit de gaz secondaire, généralement l'hélium, de 0 à 10 L/min quel que soit le matériau. En ce qui concerne les distances de projection, elles varient de 100 à 200 mm en APS et sont réduites (entre 50 et 100 mm) en SPS.

III.2. Projection de la matrice

III.2.1. Détermination des paramètres de projection

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à réaliser une matrice dense et homogène, base du revêtement. Pour cela, plusieurs paramètres de projection ont été balayés en tenant compte de la problématique de projection hybride soulevée précédemment exposant des gammes de paramètres bien distinctes entre projection de poudres métalliques et de suspensions céramiques. L'objectif est alors de privilégier la construction de la matrice sans écarter la nécessité de traiter la suspension céramique. Le Tableau 20 récapitule les paramètres de projection employés dans le cadre de cette démarche. Les principaux paramètres d'étude sont

ici l'intensité du courant d'arc, les débits de gaz plasmagènes primaire (argon) et secondaire (hélium) ainsi que la distance de projection.

Cependant, on assiste actuellement à une raréfaction générale de l'hélium dont les réserves connues s'épuiseraient d'ici 23 ans sans la découverte de nouveaux gisements d'approvisionnement [142]. Afin d'adapter ce travail aux nouvelles exigences induites par le manque de ressources à venir et de ne plus être dépendant des possibles pénuries lors de l'approvisionnement des laboratoires de recherche en hélium, ce gaz a été écarté des plans d'expériences. Ce choix s'appuie également sur l'étude de l'influence des paramètres de projection réalisée par Mauer et al. étudiant la projection de zircone yttrée à l'aide de la torche TriplexPro-200 [118] qui conclut au faible impact de l'hélium sur le traitement des particules (température et vitesse) lié au design du contour de la buse de 6,5 mm employée. La microstructure des dépôts obtenus ne devrait donc pas être affectée grandement par le retrait de l'hélium des gaz plasmagènes. Cette hypothèse a été vérifiée par nos soins lors de la réalisation de quelques dépôts avec et sans hélium dans la gamme de paramètres décrite Tableau 20. L'observation des revêtements n'a pas révélé de différences notables.

Tableau 20 : Paramètres d'étude de la projection de la matrice de NiCrAlY

PROJECTION	diamètre de tuyère [mm]	6,5
	intensité de courant [A]	250 - 450
	débit volumique d'argon [L.min ⁻¹]	50 - 90
	débit volumique d'hélium [L.min ⁻¹]	0 - 10
	distance de projection [mm]	50 - 100
	température de préchauffage [°C]	200-250
	nombre de cycles de préchauffage	20
CINÉMATIQUE	vitesse relative torche-substrat [m.s ⁻¹]	1
	pas de recouvrement [mm.passe ⁻¹]	10
	nombre de cycles de projection	67
INJECTION	diamètre de l'injecteur de poudre [mm]	1,8
	position d'injection	1
	débit de poudre [g.min ⁻¹]	20
	débit de gaz porteur [L.min ⁻¹]	5 - 9

III.2.1.1. Comportement des particules en vol

Un diagnostic de la température et de la vitesse des particules en vol a été réalisé par le SprayWatch-2i (Oseir Ltd.). Ces mesures ont été réalisées à une distance de 100 mm de la sortie de tuyère correspondant à la distance de projection. Les essais à des distances plus réduites ont été écartés en raison de la sensibilité du dispositif de mesure aux interférences lumineuses liées au rayonnement du plasma.

Dans un premier temps, une optimisation du débit de gaz porteur a été réalisée pour les différents paramètres de projection explorés (Tableau 20). La démarche est présentée annexe 2. La mesure de la température de surface et de la vitesse des particules en vol a ensuite été mesurée pour les différentes valeurs d'intensité du courant d'arc et de débit de gaz plasmagène afin d'observer leur impact sur le traitement des particules.

Le diagnostic des particules en vol a donc été réalisé sur des gammes de paramètres faisant varier l'intensité d'une part de 250 à 450 A et les débits de d'argon d'autre part de 50 à 90 L/min. Les résultats sont présentés sur la Figure 41.

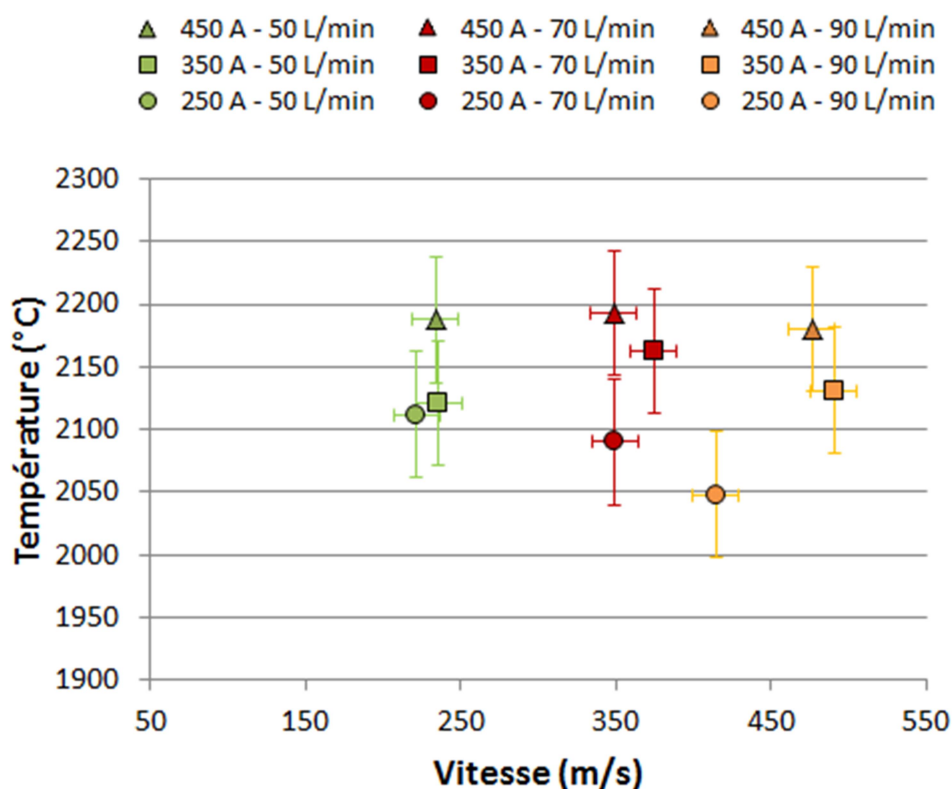


Figure 41 : Caractéristiques des particules projetées pour différents jeux de paramètres

Une augmentation de l'intensité du courant d'arc entraîne l'augmentation de la puissance électrique de la torche qui se traduit ici par une augmentation générale de la température de surface des particules. Notons cependant que seules les particules émissives, présentant donc déjà une certaine température de surface, sont perçues par le Spray Watch. La température moyenne des particules dans le flux global n'est donc pas retranscrite. On observe ainsi des températures relativement élevées et peu variables, correspondant aux particules les plus chaudes, pour les différents paramètres employés.

Cependant, une augmentation du débit de gaz plasmagène conduit à une augmentation très significative de la vitesse des particules, avec une température mesurée quasiment constante. En effet on peut noter une augmentation de vitesse de presque 100% avec l'augmentation du débit de gaz plasmagène pour une variation de température de seulement 5% avec l'intensité.

L'accélération provient essentiellement du transfert de quantité de mouvement des gaz plasma aux particules, particulièrement marqué pour les forts débits d'argon. Néanmoins, un passage trop rapide dans le plasma peut affecter l'état de fusion des particules, notamment lorsqu'elles présentent un degré de difficulté de fusion élevé comme les céramiques. L'alliage métallique étudié ici pourra conserver un bon état de fusion malgré l'augmentation significative de vitesse réduisant le temps de séjour des particules dans le plasma et la diminution de l'enthalpie massique du plasma avec l'augmentation du débit d'argon.

III.2.1.2. Microstructure des dépôts

Impact des intensités et débits de gaz

La microstructure des dépôts a ainsi été étudiée sur la gamme de paramètres précédemment définie. Les premiers dépôts ont été réalisés avec une distance de projection de 100 mm, des intensités variant de 250 à 450 A et des débits d'argon allant de 50 à 90 L/min.

Un dépôt peu épais (100 μm) et poreux a été obtenu avec une intensité de 250 A et un débit d'argon de 50 L/min (Figure 42). Ce dernier est constitué de particules partiellement fondues du fait d'un traitement thermique insuffisant. La trop faible enthalpie massique du plasma (7,5 MJ.kg⁻¹) ne permet pas la fusion correcte des particules. Ces dernières ne peuvent pas adhérer au substrat empêchant la croissance du dépôt. L'augmentation du débit d'argon pour une même intensité du courant d'arc de projection entraîne une diminution de l'enthalpie massique du plasma impliquant une quantité de chaleur transmise aux particules encore inférieure. La réalisation d'un dépôt a été rendue impossible par la poudre majoritairement infondue.

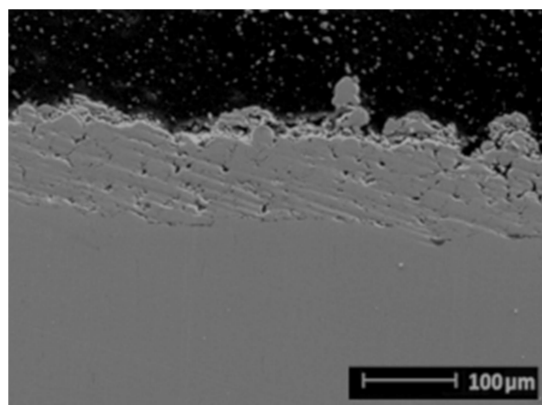


Figure 42 : Coupe du dépôt projeté [250 A – 50 Ar]

L'augmentation de l'intensité à 350 A conduit à une enthalpie massique du gaz de $11,7 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ce qui favorise un meilleur traitement thermique des poudres : un dépôt relativement dense et homogène est alors obtenu (Figure 43 (a)). Avec l'augmentation du débit d'argon, les dépôts deviennent plus poreux (Figure 43 (b) et (c)) et les rendements de projection diminuent, traduisant des particules moins bien traitées. En effet, l'augmentation du débit d'argon entraîne une diminution de l'enthalpie massique d'une part, et l'augmentation de la vitesse des particules diminue leur temps de séjour dans le plasma d'autre part. Ces dépôts présentent alors un aspect plus compact et semblent constitués de particules partiellement fondues et écrasées plus qu'étalées.

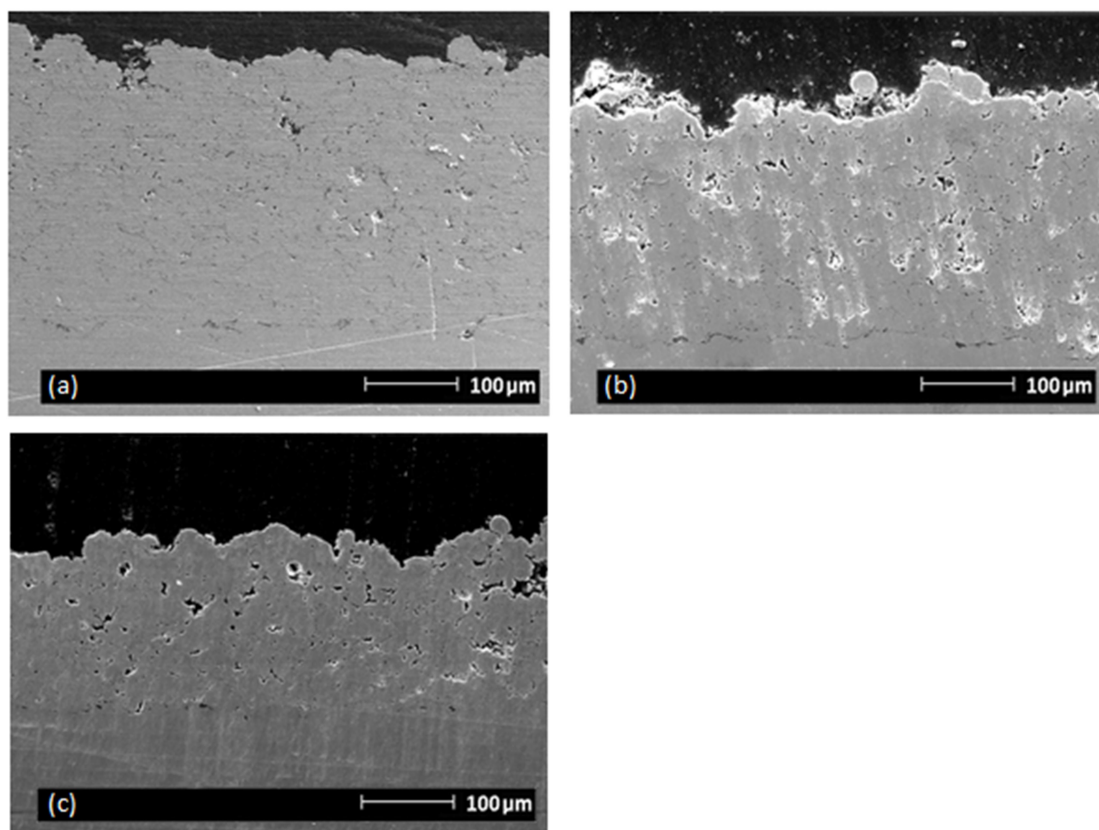


Figure 43 : Coupe du dépôt projeté (a) [350 A – 50 Ar], (b) [350 A – 70 Ar] et (c) [350 A – 90 Ar]

Finalement, pour une intensité de 450 A et un débit d'argon de 50 L/min un dépôt relativement épais (430 μm) et légèrement poreux peut être observé (Figure 44 a). L'enthalpie massique du plasma est ici plus élevée (15,1 MJ.kg⁻¹) permettant un transfert de chaleur plus important aux particules. Le revêtement présente une structure lamellaire dans laquelle des éléments partiellement fondus persistent. La distance de projection, trop faible, empêche les particules les plus grosses d'être traitées à cœur en raison de leur inertie thermique et d'un temps de séjour dans le jet de plasma trop court. L'utilisation d'un débit d'argon plus élevé de 70 L/min permet d'obtenir un dépôt particulièrement dense et compact (Figure 44 (b)). Ici, l'enthalpie massique a diminué et l'augmentation du débit d'argon entraîne une diminution du temps de séjour des particules dans le plasma. Le dépôt se constitue alors d'un empilement de particules complètement ou partiellement fondues et arrivant à une vitesse relativement élevée en raison du fort débit d'argon. Cet effet de vitesse couplé à une fusion suffisante des particules est à l'origine de l'aspect particulièrement dense du dépôt. Finalement, une nouvelle augmentation du débit d'argon entraîne la réalisation d'un dépôt, lui aussi relativement compact, dans lequel la porosité redevient plus présente (Figure 44 (c)) se rapprochant de l'aspect du dépôt réalisé avec les paramètres [350 A – 70 Ar] (Figure 43 (b)). Le débit d'argon important entraîne une nouvelle diminution du temps de séjour des particules dans le plasma affectant leur état de fusion mais augmentant significativement leur vitesse d'impact.

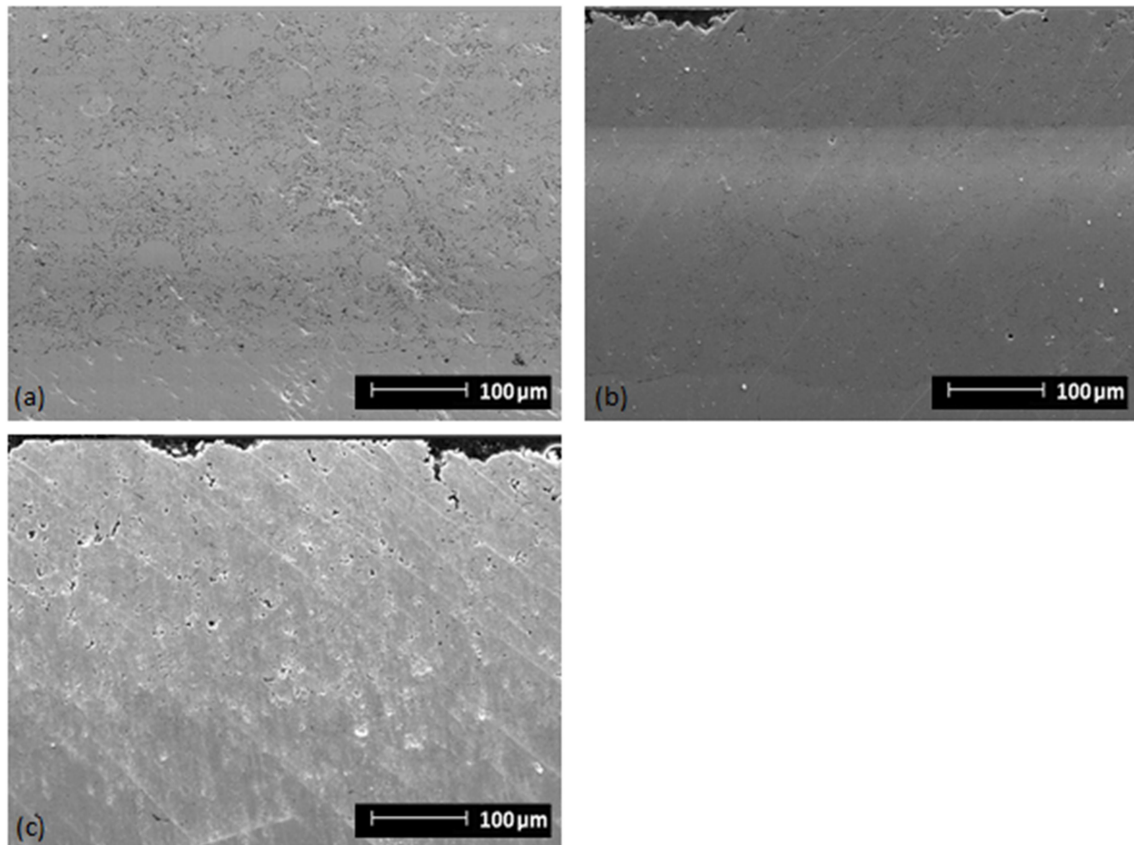
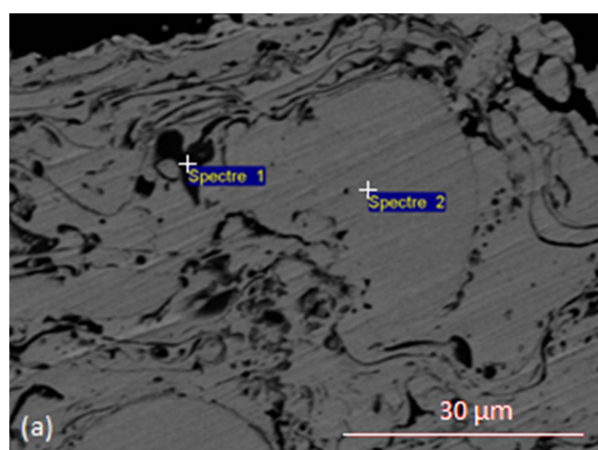


Figure 44 : Coupe du dépôt projeté (a) [450 A – 50 Ar], (b) [450 A – 70 Ar] et (c) [450 A – 90 Ar]

On observe également une inclusion plus ou moins importante d'oxydes dans les dépôts obtenus. Ils apparaissent en contraste foncé entourant les particules et lamelles de NiCrAlY (claires) sur les images de microscopie électronique. Ces oxydes se présentent sous deux aspects : lamellaire sous forme de fins liserés en bordure de lamelle (oxydes interlamellaires) et globulaire sous forme de petites inclusions inférieures au micron dans le dépôt. Dans ces oxydes, la présence d'alumine a notamment été vérifiée par pointé EDS (Figure 45) montrant une majorité de Al et O (des traces résiduelles de carbone sont également détectées à côté du platine qui provient de la métallisation et empêche la distinction de l'yttrium présent en faible quantité apparaissant dans la même gamme d'énergie).

On peut alors observer la diminution de la quantité d'oxydes présente dans le dépôt avec l'augmentation du débit de gaz plasmagène. Dans le jet de plasma, les particules dépassent nettement leur température de fusion. Il en résulte de nombreuses réactions chimiques possibles en vol avec les gaz réactifs présents dans le plasma, l'oxydation étant la réaction la plus importante. La forte augmentation de la vitesse des particules dans le plasma liée à l'augmentation du débit d'argon entraîne une diminution du temps de séjour des particules dans le plasma qui amène un plus faible pourcentage d'oxydes [24][91]. L'oxydation de l'alliage de NiCrAlY est un phénomène indésirable, pourtant inévitable, en projection plasma atmosphérique. D'une part, elle prive la matrice métallique des éléments les plus réactifs (aluminium et yttrium) qui sont essentiellement responsables de la formation de la couche d'oxydes protecteurs à haute température. D'autre part, ces oxydes affaiblissent la liaison interlamellaire en formant des éléments rigides aux jonctions, ce qui dégrade l'adhérence métal-métal et entraîne une fragilité locale.



(b) Spectre 1

Elément	%Masse	%Atomique
C K	3.22	6.50
O K	30.59	46.41
Al K	48.67	43.79
Cr K	2.79	1.30
Ni L	0.58	0.24
Pt M	14.16	1.76
Totaux	100.00	

(c) Spectre 2

Elément	%Masse	%Atomique
C K	1.88	8.31
O K	0.42	1.39
Al K	8.12	16.01
Cr K	23.08	23.61
Ni L	51.38	46.55
Pt M	15.12	4.12
Totaux	100.00	

Figure 45 : (a) Coupe du dépôt [450 A – 50 Ar] localisant les pointés EDS (b) et (c)

Des dépôts cohérents ont donc été obtenus pour des intensités de 350 à 450 A. On observe alors deux types de microstructures : des revêtements plutôt lamellaires pour des débits d'argon de 50 L/min avec une bonne fusion des particules et des revêtements compacts

pour des débits d'argon plus élevés où la vitesse des particules est plus importante. Un débit d'argon intermédiaire de 70 L/min pour une intensité de 450 A a permis d'obtenir un dépôt particulièrement dense, homogène et cohésif, propriétés visées dans le cadre des applications tribologiques liées à notre étude. Ces paramètres ont donc été sélectionnés pour la poursuite du travail.

Impact de la distance de projection

La problématique de projection multi-échelle, liée à l'ajout futur d'une suspension d'alumine en co-projection, nous mène à estimer la faisabilité de dépôts matriciels à une distance plus réduite. En effet, il a été évoqué précédemment (cf chapitre 3 - § III.1), que l'une des différences paramétriques majeures entre projection de poudres micrométriques et nanométriques réside dans la distance de projection.

Des dépôts ont ainsi été réalisés pour des distances de projection de 50, 70 et 100 mm. À une distance de projection de 50 mm les particules ne restent pas suffisamment longtemps au sein du plasma pour présenter une fusion suffisante et adhérer mécaniquement sur le substrat. Le dépôt ne peut pas croître. Pour une distance de projection de 70 mm le temps de séjour des particules dans le plasma devient suffisant pour permettre la croissance d'un revêtement présentant une microstructure semblable à celle obtenue à une distance de 100 mm (Figure 46).

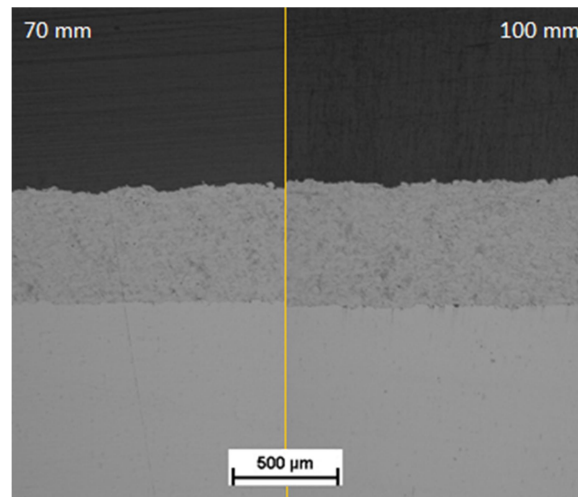


Figure 46 : Comparaison des dépôts matriciels obtenus pour des distances de projection de 70 et 100 mm

Une distance de projection plus conventionnelle de 100 mm est employée dans un premier temps pour observer la faisabilité des dépôts co-projetés afin de limiter les contraintes thermiques dans la matrice et le substrat et privilégier sa construction vis-à-vis des futurs ajouts. Dans un second temps, une distance de projection plus réduite de 70 mm pourra être employée pour favoriser le traitement des particules nanométriques en suspension.

III.2.2. Composition et propriétés de la matrice

Le Tableau 21 récapitule les paramètres de projection finalement choisis pour réaliser la matrice.

Tableau 21 : Paramètres de projection de la matrice de NiCrAlY

PROJECTION	diamètre de tuyère [mm]	6,5
	intensité de courant [A]	450
	tension [V]	103,4
	débit volumique d'argon [L.min ⁻¹]	70
	débit volumique d'hélium [L.min ⁻¹]	0
	enthalpie massique du plasma [MJ.kg ⁻¹]	12,8
	distance de projection [mm]	100
	température de préchauffage [°C]	200-250
CINÉMATIQUE	nombre de cycles de préchauffage	20
	vitesse relative torche-substrat [m.s ⁻¹]	1
	pas de recouvrement [mm.passe ⁻¹]	10
	nombre de cycles de projection	67
INJECTION	diamètre de l'injecteur de poudre [mm]	1,8
	position d'injection	1
	débit de poudre [g.min ⁻¹]	20
	débit de gaz porteur [L.min ⁻¹]	7

Composition

Les dépôts ont été analysés par diffraction de rayons X. Deux phases apparaissent principalement sur les diffractogrammes (Figure 47) : une phase dominante γ de Ni(Cr) confondue avec la phase γ' -Ni₃Al et une phase riche en aluminium β de NiAl comme dans la poudre de base. Les oxydes formés en cours de projection ne sont pas en quantité suffisante pour apparaître sur le diffractogramme qui est fonction de la résolution de l'appareil et du cycle choisi.

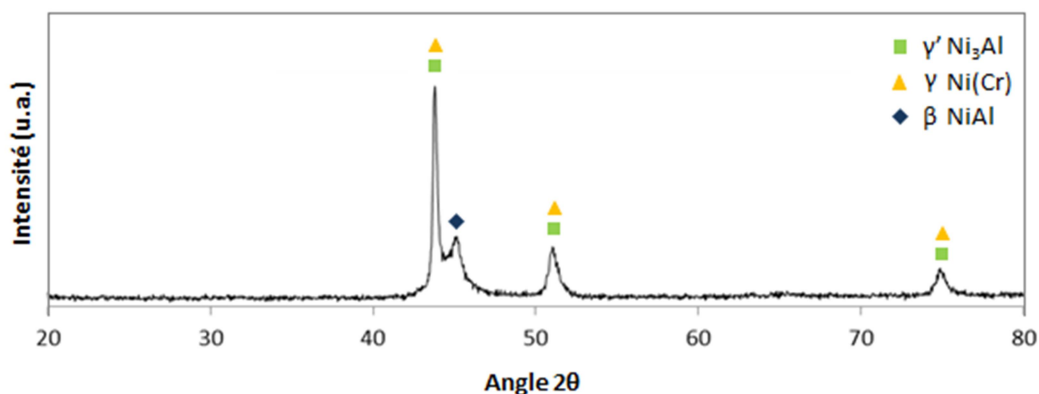


Figure 47 : Diagramme de diffraction de rayons X du dépôt de NiCrAlY

Propriétés mécaniques

Les principales propriétés mécaniques telles que la dureté, l'adhérence et les propriétés tribologiques de la matrice ont été établies et sont récapitulées dans le Tableau 22 avec quelques propriétés microstructurales. Le dépôt est relativement rugueux avec une porosité ouverte de 2% et une dureté établie sur coupe de 430 HV_{0,5}. L'adhérence a été évaluée par traction et estimée supérieure à 50 MPa en raison de la rupture de la colle à cette valeur. Le taux d'usure et le coefficient de frottement ont finalement été évalués à respectivement 41,7.10⁻⁵ mm³.N⁻¹.m⁻¹ et 0,68 pour la matrice seule. Ces valeurs constituent des points de référence pour juger de l'amélioration des propriétés des revêtements après ajout du durcisseur céramique dans le revêtement.

Tableau 22 : Propriétés du dépôt matriciel de NiCrAlY

Caractéristiques	Dépôt de NiCrAlY
Epaisseur	450 microns
Rugosité (Ra)	8 microns
Porosité ouverte	2%
Dureté Vickers HV _{0,5}	430
Coefficient de frottement*	0,68
Taux d'usure*	41,7.10 ⁻⁵ mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹
Adhérence	≥ 50 MPa

* Conditions du test tribologique décrite chapitre 2 - § III.5

III.3. Comportement de la suspension de renfort

La réalisation d'une matrice cohérente nous a menés à la sélection des paramètres de projection résumés dans le Tableau 21. Cependant la réalisation des dépôts composites multi-échelles nécessite la projection simultanée de la poudre micrométrique de NiCrAlY et de la poudre nanométrique d'alumine. Dans ce paragraphe, l'adaptation des paramètres de projection choisis au traitement des particules nanométriques est analysée. Cette étude est menée à travers l'observation du comportement d'une suspension de particules d'alumine projetée seule. Rappelons cependant ici que l'objectif n'est pas de réaliser un revêtement d'alumine mais d'envisager l'intégration de cette dernière dans la matrice de NiCrAlY.

Il est apparu au cours de la recherche de paramètres que la microstructure pouvait être orientée selon deux morphologies différentes : une distribution particulière (bille) ou lamellaire de l'alumine au sein de la matrice pourra être obtenue. Le premier cas vise à intégrer la suspension sous une forme brute dans le futur dépôt co-projeté. La fusion et l'étalement des particules nanométriques ne sont donc pas recherchés pour favoriser une insertion de l'alumine sous forme de particules dans la matrice. Dans le second cas, l'intégration de l'alumine sous une

forme correctement traitée dans le dépôt co-projeté est recherchée afin que les particules d'alumine présentent un aspect lamellaire plus favorable à la construction du dépôt.

III.3.1. Aspect particulière

Ici, le comportement de la suspension d'alumine est analysé pour la distance idéale de projection matricielle établie à 100 mm. Le Tableau 23 récapitule les paramètres de projection employés. Une pression d'injection de la suspension de 6 bars a été choisie de façon à ce que la suspension pénètre dans le plasma sans forcément atteindre les zones les plus chaudes, limitant ainsi la fusion, tout en bénéficiant d'une énergie cinétique de projection suffisante pour intégrer les particules au dépôt. Les températures maximales atteintes en cours de tir étant beaucoup plus élevées lors de la projection de suspensions, une barrière de refroidissement arrière est actionnée en cours de projection pour stabiliser la température lue sur le pyromètre en deçà de 500°C.

Tableau 23 : Paramètres d'étude du comportement de la suspension d'alumine sous un aspect particulière
[condition P]

PROJECTION	diamètre de tuyère [mm]	6,5
	intensité de courant [A]	450
	tension [V]	103,4
	débit volumique d'argon [L.min ⁻¹]	70
	débit volumique de gaz secondaire [L.min ⁻¹]	0
	enthalpie massique du plasma [MJ.kg ⁻¹]	12,8
	distance de projection [mm]	100
	température de préchauffage [°C]	200-250
	nombre de cycles de préchauffage	17
CINÉMATIQUE	vitesse relative torche-substrat [m.s ⁻¹]	1
	pas de recouvrement [mm.passe ⁻¹]	10
	nombre de cycles de projection	67
INJECTION	diamètre de l'injecteur de suspension [μm]	150
	position d'injection	1
	pression d'injection [MPa]	0,6
	débit de suspension [mL.min ⁻¹]	30

Microstructure et impact de la charge de suspension

Des suspensions d'alumine chargées à 10% et 20% en masse ont été utilisées. Les dépôts obtenus présentent une microstructure avec un certain nombre de défauts (interstices, défauts d'empilement, porosité importante...) qui apparaissent particulièrement lors de l'observation en électrons rétrodiffusés (Figure 48). Un début d'architecture colonnaire avec un relief très accidenté est alors obtenue. Les revêtements sont composés d'un mélange de particules fondues

(zones denses) et infondues ou resolidifiées (particules sphériques). Les dépôts ainsi obtenus manquent d'adhérence et de cohésion.

Nous avons pu remarquer que les dépôts obtenus avec une charge en poudre de 10%_m présentent une bien moins bonne tenue qu'avec une charge de 20%_m. La construction du dépôt et/ou le rendement diffèrent donc d'une charge à l'autre. Ceci se reflète sur les épaisseurs respectives des dépôts allant de quelques 10 microns pour une charge de 10%_m à plus 100 microns pour une charge de 20%_m. L'épaisseur ayant bien plus que doublé, la charge d'alumine contenue dans la suspension n'est pas la seule responsable de cette différence. Pour une charge de 10%_m le dépôt se construit difficilement et présente très peu de cohésion entre particules en raison d'un traitement limité de ces dernières. Pour une charge de 20%_m le dépôt commence à croître et présente un aspect beaucoup plus dense.

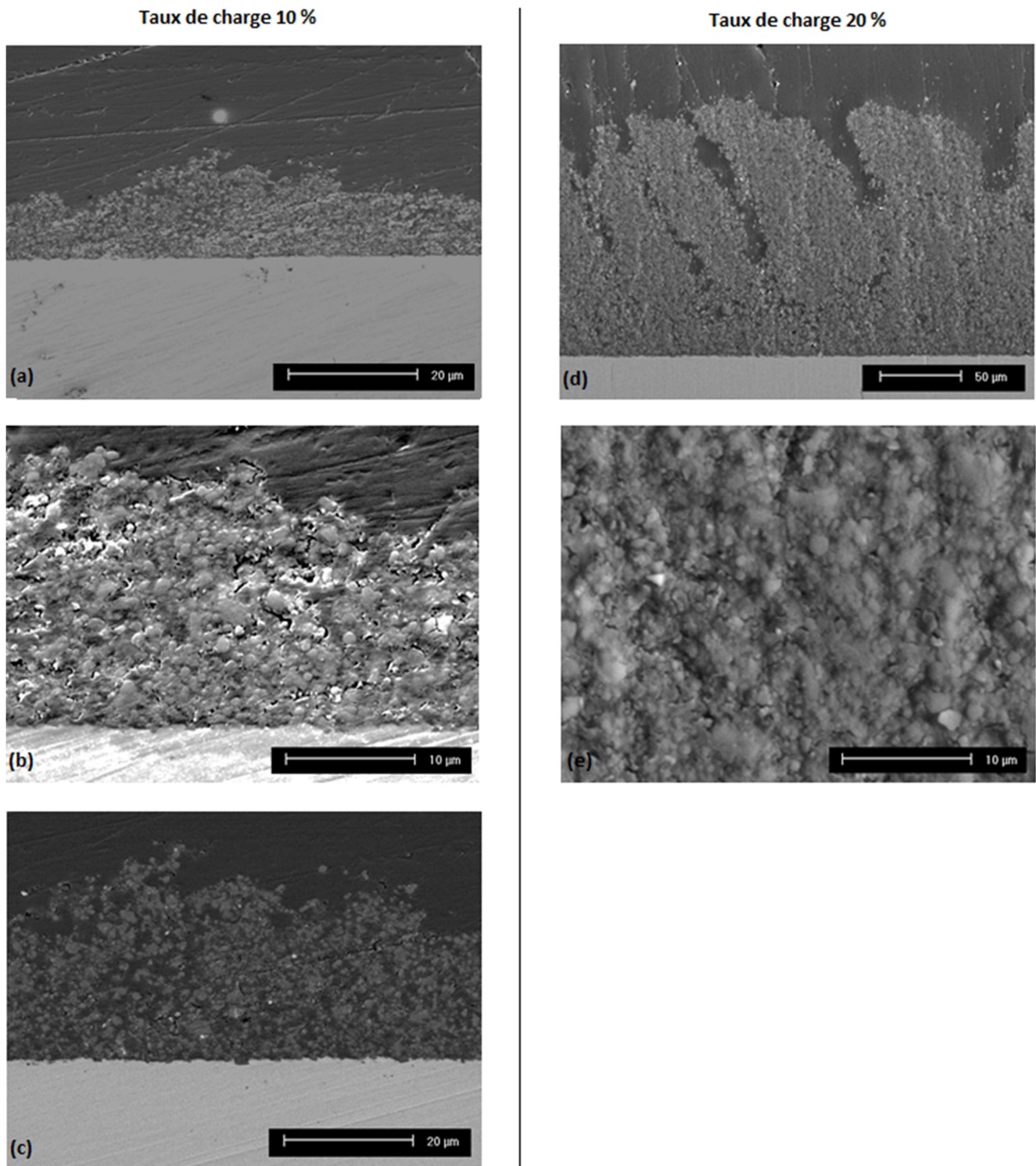


Figure 48 : Microstructure des dépôts de suspension d'alumine obtenus en condition P et observés en coupe au MEB : pour une charge de 10%_m en ES (a), (b) et en BSE (c), et pour une charge de 20%_m en ES (d), (e)

Morphologie des particules et état de fusion

Il apparaît que les deux types de dépôts révèlent la présence de particules mal traitées par le processus de projection choisi. En raison de la pression d'injection modérée de la

suspension et de la distance de projection élevée, les dépôts présentent une croissance modérée et une microstructure très poreuse constituée d'un assemblage de particules peu ou pas étalées comme le montre l'observation de surface (Figure 49) où un assemblage de petites particules sphériques est observé.

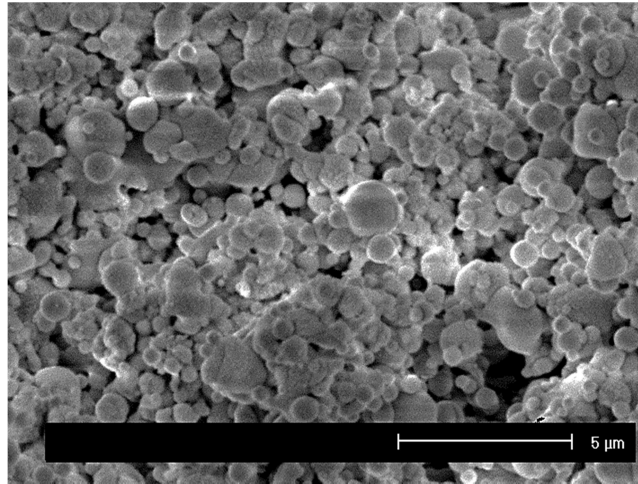


Figure 49 : Observation de surface brute d'un dépôt obtenu en condition P avec une suspension chargée à 20%_m

Composition

L'analyse des dépôts par diffraction des rayons X (Figure 50) montre la présence d'un mélange des phases α et γ de l'alumine et de quelques phases de transition dans les revêtements. Le substrat apparaît à travers les zones de très faible épaisseur de dépôt. Les dépôts réalisés par projection plasma sont généralement formés de la phase γ en raison de la faible énergie de nucléation de cette phase quand les particules fondues sont rapidement resolidifiées [143][144]. La présence de la phase γ traduit donc la présence d'une alumine ayant subi une fusion. La phase α , de la poudre initiale, retrouvée dans le dépôt peut être liée à la présence de particules infondues ou partiellement fondues. On remarque que le dépôt réalisé avec un taux de charge de 10%_m d'alumine présente une part plus importante d'alumine α que le dépôt employant un taux de charge de 20%_m. Ceci se traduit par une diminution de la taille relative des pics de la phase α par rapport à ceux de la phase γ sur les diffractogrammes des dépôts. On peut alors supposer qu'une part plus importante de matière a atteint un état de fusion lors de la construction du dépôt avec une suspension chargée à 20%_m.

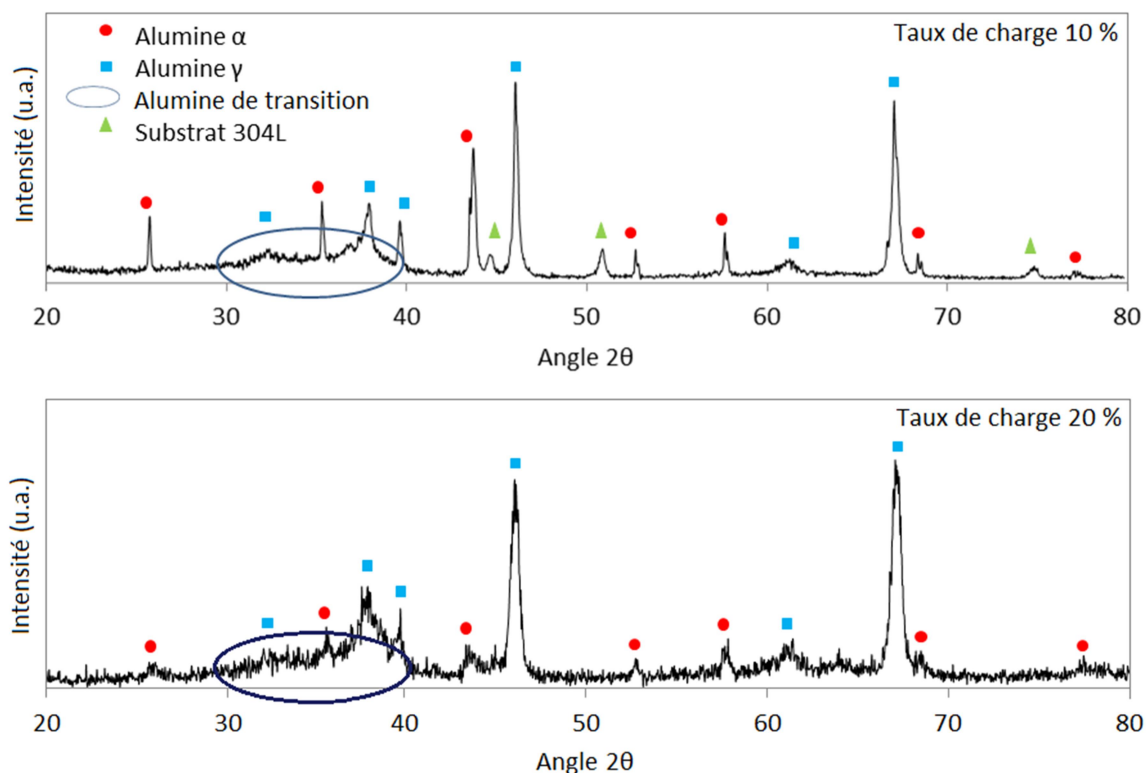


Figure 50 : Diffractogrammes de dépôts de suspensions d'alumine chargées à 10%_m et 20%_m obtenus en condition P

Conclusion

Dans ces conditions de projection, une part des particules reste en périphérie du plasma et est partiellement fondue ou infondue et ne présente que peu ou pas d'adhérence au substrat. Une autre part suit une trajectoire plus proche du cœur du plasma lui apportant une énergie suffisante à la fusion ; cependant la distance de projection relativement importante permet une resolidification de surface avant d'atteindre le substrat, limitant l'adhérence et la construction du dépôt.

Pour un taux de charge de 20%_m, le dépôt commence à croître et présente un aspect beaucoup plus dense que pour une charge de 10%_m. L'augmentation de la charge conduit à l'augmentation de la viscosité de l'entrant. Cette modification de la viscosité a deux conséquences contradictoires :

- une amélioration de la pénétration de la nappe liquide qui peut ainsi atteindre les zones chaudes et rapides du plasma, et donc une amélioration de l'efficacité de la fragmentation sous l'effet de forces de cisaillement accrues [137].
- une résistance à la fragmentation par cette augmentation de viscosité [145][146]

Il semblerait que la première conséquence ait un impact significatif : une part plus importante de particules fondues se retrouve dans le dépôt qui devient plus dense. Différemment, la deuxième conséquence, impliquant l'augmentation de la taille des fragments de suspension et l'augmentation de la concentration en particules, pourrait induire la présence d'une quantité de matière plus importante dans chaque fragment de suspension avant évaporation du solvant et fusion de la matière [147]. Ceci conditionne alors une augmentation de la taille des particules fondues qui impactent le substrat. Un nombre accru de particules de taille plus importante pourraient alors atteindre le substrat dans un meilleur état de fusion permettant la croissance du dépôt.

Finalement, les paramètres de projection choisis pour la réalisation de la matrice sont adaptables à la réalisation grossière d'un dépôt à partir d'une suspension d'alumine. Dans les conditions choisies, les particules conservent une forme principalement sphérique liée à une part peu importante de particules correctement traitées et étalées au cours de la projection. Des « billes » d'alumine pourraient alors être intégrées dans la matrice de NiCrAlY. Une optimisation de l'injection et de la distance de projection est cependant proposée par la suite pour jouer sur la forme de l'alumine qu'il sera possible d'intégrer au dépôt.

III.3.2. Aspect lamellaire

Ici, les paramètres de projection initiaux ont été adaptés pour obtenir un meilleur traitement de la suspension tout en respectant certaines restrictions liées au futur ajout du NiCrAlY en injection conjointe. D'une part, la distance de projection a ainsi été réduite à 70 mm plus adaptée à la projection des suspensions (cf chapitre 3 - § III.1) et pour laquelle la construction de la matrice ne sera néanmoins pas trop affectée (cf chapitre 3 - § III.2.1.2). D'autre part, une pression d'injection de la suspension de 13 bars est employée pour permettre sa pénétration jusqu'au cœur du plasma où les particules devraient bénéficier d'un traitement plus approprié. Comme précédemment, une barrière de refroidissement arrière est actionnée en cours de projection pour stabiliser la température du substrat en deçà de 500°C. Le Tableau 24 récapitule les paramètres de projection employés.

Tableau 24 : Paramètres d'étude du comportement de la suspension d'alumine sous un aspect lamellaire
[condition L]

PROJECTION	diamètre de tuyère [mm]	6,5
	intensité de courant [A]	450
	tension [V]	103,4
	débit volumique d'argon [L.min ⁻¹]	70
	débit volumique de gaz secondaire [L.min ⁻¹]	0
	enthalpie massique du plasma [MJ.kg ⁻¹]	12,8
	distance de projection [mm]	70
	température de préchauffage [°C]	200-250
	nombre de cycles de préchauffage	12
CINÉMATIQUE	vitesse relative torche-substrat [m.s ⁻¹]	1
	pas de recouvrement [mm.passe ⁻¹]	10
	nombre de cycles de projection	67
INJECTION	diamètre de l'injecteur de suspension [μm]	150
	position d'injection	1
	pression d'injection [MPa]	1,3
	débit de suspension [mL.min ⁻¹]	40

Microstructure

Les observations sont réalisées sur un dépôt obtenu avec une suspension chargée avec 20%_m d'alumine. Les dépôts obtenus présentent toujours une microstructure avec un nombre important de défauts (interstices, défauts d'empilement, porosité...) engendrant une architecture colonnaire au relief marqué comme précédemment. Cependant, les dépôts obtenus sont d'une épaisseur beaucoup plus importante, le rendement de projection ayant plus que doublé, permettant le développement des colonnes et l'apparition d'embranchement le long de ces dernières. Les revêtements présentent également une structure beaucoup plus dense associée à une bien meilleure cohésion du dépôt (Figure 51). Ce type d'architecture, étudiée dans le cadre des barrières thermiques, est caractéristique de l'utilisation de suspensions de particules sub-micrométriques (de l'ordre de la centaine de nanomètres) [147].

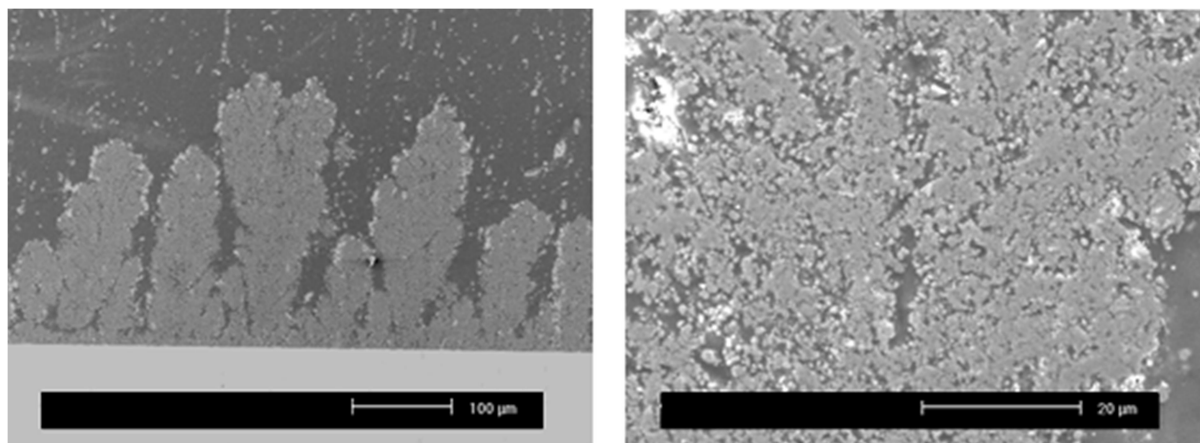


Figure 51 : Microstructure des dépôts de suspension d'alumine obtenus en condition L

Morphologie des particules et état de fusion

L'observation de surface (Figure 52) révèle un assemblage dense de particules étalées avec la persistance de quelques particules sphériques ou non traitées. Cet ensemble de particules majoritairement traitées va permettre la croissance du dépôt sur quelques centaines de microns.

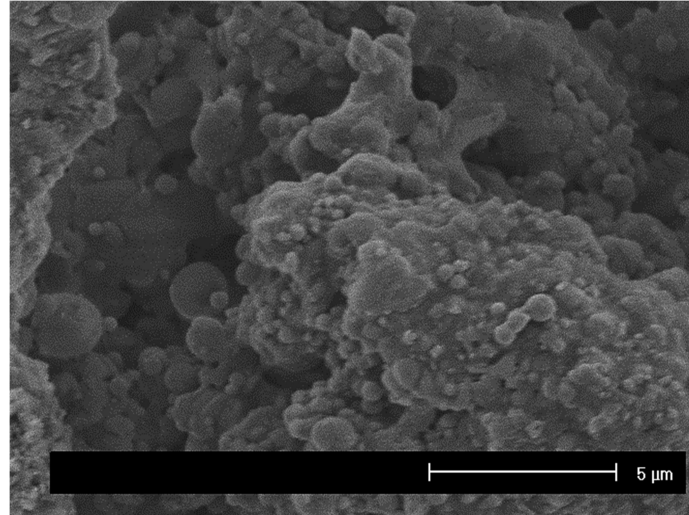


Figure 52 : Observation de surface brute d'un dépôt de suspension d'alumine obtenu en condition L

Composition

Sur le diffractogramme du dépôt (Figure 53), la proportion relative de la phase α par rapport à la phase γ est plus importante que dans les conditions de projection précédentes. Les paramètres employés ici favorisent la fusion des particules et la croissance du dépôt. Une part plus importante de phase γ pourrait donc être attendue, traduisant le meilleur traitement de l'alumine qui constitue le dépôt, or la part de phase α augmente.

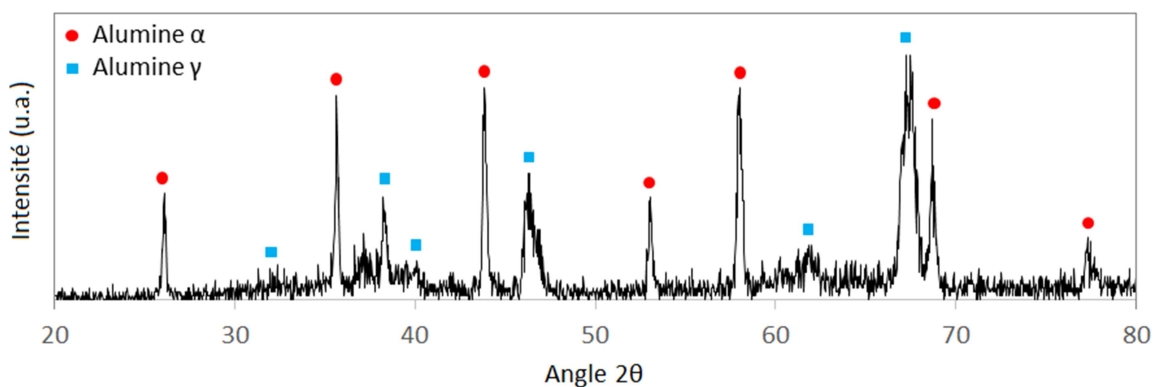


Figure 53 : Diagramme de diffraction du dépôt de suspension d'alumine obtenu en condition L

On peut alors faire plusieurs suppositions. D'une part, la construction du revêtement pourrait permettre l'incorporation d'une part plus importante de particules partiellement ou

mal traitées dans le revêtement par capture de ces dernières entre les éléments bien traités lors de la construction du dépôt. Les particules présentant encore une phase α se retrouveraient alors piégées dans le dépôt. Ces éléments pourraient alors servir de nucléides à la formation de la phase α et augmenter ainsi le volume de cette phase après projection [24][148]. D'autre part, les particules fondues peuvent avoir subi un refroidissement moins rapide après l'impact en raison de la distance de projection réduite entraînant un flux thermique transféré à l'échantillon plus important. Le refroidissement des lamelles impactantes serait alors ralenti et permettrait la conservation de la phase α .

Conclusion

Dans ces conditions de projection, une part beaucoup plus importante de particules correctement traitées a pu participer à la construction du dépôt en raison d'une meilleure pénétration de la suspension dans le jet de plasma et d'une distance de projection plus adaptée. Les dépôts obtenus gagnent en densité et cohésion et peuvent se développer sur une épaisseur plus importante. Leur structure colonnaire est caractéristique de la projection de certaines particules sub-micrométriques et recherchée dans le cadre d'applications telles que les barrières thermiques par exemple. Elle peut être dépendante de différents facteurs tels que la taille des particules, la viscosité de la suspension, la rugosité de surface [147] ...

Les paramètres de projection exploités dans ce paragraphe ont ainsi permis la réalisation d'un dépôt d'alumine dont les particules impactant bénéficient d'un meilleur état de fusion et donc d'un meilleur étalement. L'alumine est alors principalement présente sous forme de lamelles apportant une microstructure beaucoup plus dense. Il est possible de jouer sur ces conditions de projection relativement compatibles avec la projection de la matrice de NiCrAlY pour intégrer le renfort d'alumine sous une forme principalement lamellaire.

III.3.3. Comparaison / Conclusion

Deux types de conditions de projection ont donc été testées afin de jouer sur la forme des particules d'alumine qui pourront être intégrées dans la matrice pour réaliser le composite. Le comportement de la suspension d'alumine seule dans ces deux conditions a été observé à travers la réalisation de dépôts.

D'une manière générale, les dépôts de suspension obtenus ont un aspect colonnaire présentant une construction plus ou moins dense et semblent constitués de trois types de particules :

- des particules fondues (bien traitées par le plasma) qui s'étalent sur le substrat sous forme de lamelles
- des particules encore anguleuses n'ayant pas subi un traitement thermique suffisant qui conservent la forme partiellement anguleuse de la poudre initiale
- des particules sphériques ayant subi une fusion partielle ou totale au cours de leur trajet dans le plasma mais qui se sont resolidifiées en raison de leur faible inertie avant d'atteindre le substrat.

Lors du traitement de la suspension par le jet de plasma, différentes histoires thermiques, détaillées par Joulia et al. [149], peuvent être subies par les particules expliquant la présence de ces différentes formes.

La première condition de projection employée (condition P) correspond aux paramètres privilégiés pour la réalisation de la matrice. Une distance de projection de 100 mm a donc été employée, cette dernière étant relativement grande pour le traitement des suspensions. Associé au choix d'une pression d'injection réduite de la suspension dans le jet de plasma, des particules majoritairement particulières ont pu être observées dans le dépôt. Elles ne permettent cependant pas de réellement développer un revêtement en raison de leur faible adhérence et cohésion.

La seconde condition de projection (condition L) met en avant une distance de projection réduite à 70 mm mieux adaptée à la réalisation de dépôts par projection de suspensions. Une pression d'injection de 13 bars a alors été choisie afin d'optimiser la pénétration de la suspension dans le jet de plasma et ainsi favoriser un meilleur traitement des particules. Un revêtement beaucoup plus épais a alors été obtenu, constitué majoritairement de particules fondues et étalées ayant permis d'obtenir un assemblage beaucoup plus dense de particules qui acquièrent alors une bonne cohésion.

Les deux conditions de projection présentées ici amènent donc à l'obtention de l'alumine sous deux aspects : une forme principalement particulière ou une forme principalement lamellaire. Ces deux types de conditions pourront être employés par la suite pour la réalisation des composites où matrice et suspension pourront être traités lors d'une même étape de projection en raison des paramètres de tirs adaptés dans tous les cas à la construction d'un revêtement matriciel de NiCrAlY. L'alumine pourra alors être intégrée à ce revêtement sous ces différentes formes sans être nécessairement porteuse de la construction du dépôt.

IV. Conclusions

La première étape de ce travail a consisté à explorer les spécificités du matériel de projection employé afin de définir les paramètres d'étude. Il a ainsi été montré que la torche tri-cathode implique la distinction de trois lobes dans le jet de plasma dont la présence pourrait influencer sur les conditions d'injection et de traitement des particules. L'interaction des différents éléments précurseurs avec ces lobes a alors été observée conduisant à un faible impact de la position d'injection sur le traitement des particules employées et sur la gamme de paramètres exploités.

Dans la seconde étape les paramètres d'élaboration des revêtements ont été définis dans le cadre de la problématique de réalisation d'un dépôt composite céramique-métal multi-échelle envisageant une démarche innovante de co-projection. Les conditions de projection ont alors été définies pour favoriser la construction de la matrice de NiCrAlY avant d'envisager l'ajout du renfort alumine. Ces conditions ont ensuite été exploitées afin d'étudier le comportement de la suspension de renfort une fois projetée avec des paramètres semblables. Deux modes ont alors été mis en avant.

En effet, l'étude de la projection de suspensions de particules céramiques indépendamment de la matrice a permis d'observer deux types de comportements. L'utilisation d'une distance de projection élevée, conventionnelle pour les poudres micrométriques, et d'une pression d'injection réduite a permis d'obtenir un dépôt peu cohésif pour lequel la microstructure est constituée d'un assemblage de petites particules issues d'un mauvais traitement de la suspension par le plasma et d'une distance de projection élevée. D'un autre côté, l'utilisation d'une distance de projection plus réduite, mieux adaptée au traitement des suspensions, et d'une pression d'injection plus importante a permis l'obtention de revêtements plus denses à architecture colonnaire. Les particules de suspension projetées dans de meilleures conditions atteignent et conservent un état de fusion lors de l'impact avec le substrat sur lequel elles s'étalent sous forme de lamelles dont l'empilement amène à une microstructure plus compacte et cohésive. Ces deux conditions de projection, compatibles avec l'élaboration de la matrice, pourront être exploitées par la suite pour intégrer le renfort céramique sous plusieurs formes : lamellaire et particulaire.

Chapitre 4. Élaboration des dépôts composites

Après une phase d'optimisation du procédé de projection par le diagnostic du comportement de la torche et l'étude paramétrique de la projection séparée de la matrice métallique puis du renfort céramique, deux conditions d'étude ont été dégagées. Cependant, dans ce chapitre un seul jeu de paramètre est employé afin de mener une étude comparative de la faisabilité des dépôts composites à échelle bi-modale via deux modes distincts d'élaboration.

En effet, plusieurs montages expérimentaux ont été proposés pour la réalisation de ces revêtements (cf chapitre 2 -§ II.2). Deux principaux types d'agencements ont été mis en avant : l'un employant un montage classique de projection destiné à projeter un simple mélange des poudres micrométriques et nanométriques, l'autre utilisant un montage hybride couplant injection de poudre micrométrique et injection de suspension de particules nanométriques. On se proposera donc dans ce chapitre de développer ces deux aspects de projection, notamment par l'étude comparative des microstructures. Le mode d'élaboration le plus favorable sera alors sélectionné dans la suite de ce travail.

Dans un second temps, un examen plus approfondi des possibilités induites par le mode de projection sélectionné est mené. Il est principalement effectué à travers la caractérisation des revêtements pour lesquels l'impact de la teneur en renfort et des différents aspects de la céramique seront observés.

I. Mode d'élaboration

Les travaux antérieurs ont démontré que l'utilisation de poudres nanométriques nécessite des aménagements par rapports à la projection conventionnelle. Des techniques ont alors été développées pour produire des revêtements à une échelle nanométrique. En effet, en projection plasma les poudres nanométriques ne peuvent pas être introduites directement dans le jet de plasma par un gaz porteur (contrairement aux poudres micrométriques), en raison de leur faible inertie. Elles sont alors généralement mises en suspension ou agglomérées avant d'être projetées (cf chapitre 1 - § IV.2 et § IV.3). L'avantage de cette dernière technique est de ramener la projection de poudres nanométriques à une injection conventionnelle.

Dans le cadre de la co-projection de poudres micrométriques et nanométriques, des agglomérats de particules nanométriques sont donc généralement utilisés pour employer simultanément les deux types de particules. Des poudres enrobées, couplant micro et nano, et réalisées par mécanofusion pourront également être rencontrées (enrobage partiel ou complet d'une poudre par une autre sous l'effet de forces de compression et de cisaillement). Cependant,

ces deux techniques nécessitent souvent une démarche relativement longue et complexe de mise en place et de préparation des poudres. Elles ne pourront donc pas être exploitées ici.

Deux autres modes d'élaboration sont alors explorés dans cette partie : l'un emploie un montage de projection conventionnel, l'autre un montage hybride de co-projection de poudres et de suspensions. Ces deux types de montages sont rappelés Figure 54. L'élaboration des revêtements fait appel aux paramètres de projection définis dans le chapitre précédent, privilégiant la construction d'une matrice dense et cohérente qui assurera un bon développement de base. La comparaison des deux types de revêtements obtenus se fera alors principalement à travers l'étude de leurs microstructures.

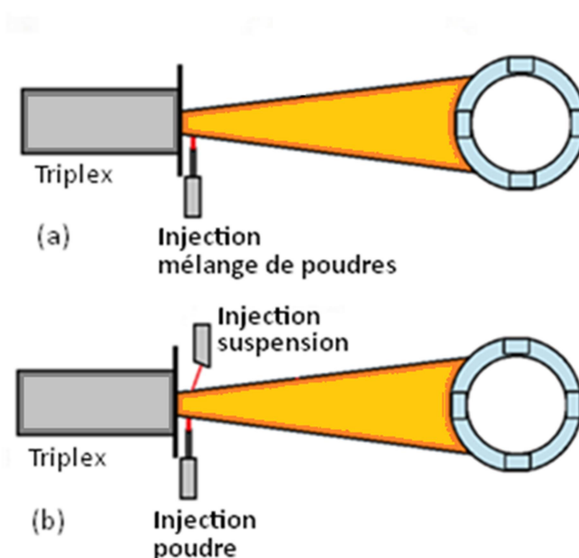


Figure 54 : Représentation des deux modes d'élaboration comparés : (a) montage de projection conventionnel, (b) montage de projection hybride

I.1. Dépôts à échelle bimodale employant un mélange de poudres

On emploie ici un montage de projection classique destiné à projeter un simple mélange de la poudre micrométrique (NiCrAlY) avec la poudre nanométrique (alumine). Rappelons que la projection directe des poudres nanométriques seules est rendue impossible par leur faible inertie. Nous comptons ici sur l'entraînement des particules nanométriques par les particules micrométriques lors de l'injection dans le jet de plasma malgré l'absence de liaison mécanique ou chimique.

I.1.1. Réalisation du mélange

Dans un premier temps les poudres sont étuvées puis tamisées pendant la réalisation du mélange. Afin de limiter la formation d'agglomérats d'alumine, des couches successives de poudres d'alumine et de NiCrAlY sont réalisées et délicatement mélangées à la spatule dans les proportions souhaitées jusqu'à obtenir un ensemble homogène. Le mélange peut ensuite être achevé à l'aide d'un Turbula (mélangeur) pendant 1 heure. Ici un mélange des deux poudres comprenant 35% en masse d'alumine a été réalisé.

Comme le montre la Figure 55, les particules nanométriques viennent s'organiser autour des poudres micrométriques par simple interaction électrostatique ; une partie des poudres nanométriques pourra donc être transportée directement par les poudres micrométriques. Cependant, malgré les précautions employées, un grand nombre d'agglomérats d'alumine de taille considérable (en blanc) persiste dans le mélange final (Figure 56).

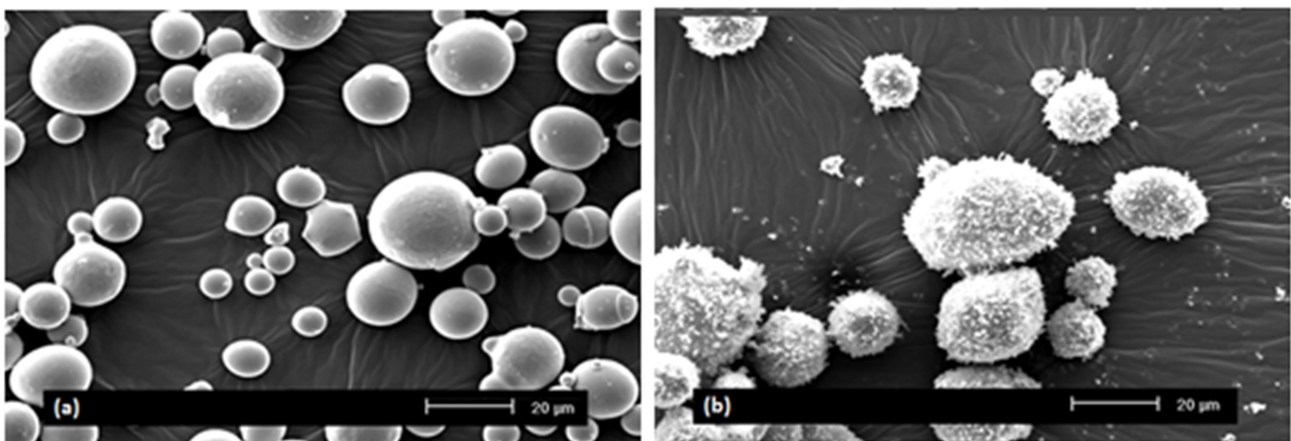


Figure 55 : Observation MEB (a) de la poudre de NiCrAlY et (b) du mélange de poudres NiCrAlY/Alumine

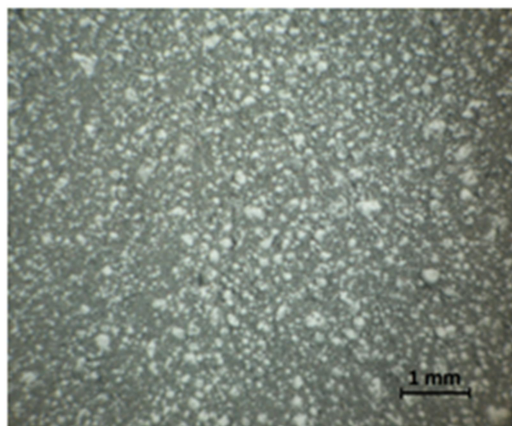


Figure 56 : Observation du mélange de poudres NiCrAlY / alumine à la loupe binoculaire

I.1.2. Projection du mélange de poudre

Le Tableau 25 récapitule les paramètres de projection employés.

Tableau 25 : Paramètres de projection du mélange de poudres

PROJECTION	diamètre de tuyère [mm]	6,5
	intensité de courant [A]	450
	tension [V]	103,4
	débit volumique d'argon [L.min ⁻¹]	70
	débit volumique d'hélium [L.min ⁻¹]	0
	enthalpie massique du plasma [MJ.kg ⁻¹]	12,8
	distance de projection [mm]	100
	température de préchauffage [°C]	200-250
	nombre de cycles de préchauffage	20
CINÉMATIQUE	vitesse relative torche-substrat [m.s ⁻¹]	1
	pas de recouvrement [mm.passe ⁻¹]	10
	nombre de cycles de projection	55
INJECTION	diamètre de l'injecteur de poudre [mm]	1,8
	position d'injection	4
	débit de poudre [g.min ⁻¹]	20
	débit de gaz porteur [L.min ⁻¹]	7

La Figure 57 est constituée de photographies qui illustrent la projection du mélange de poudres mise en parallèle de la projection du NiCrAlY seul. Les particules émissives de NiCrAlY fondues sont visibles en orangé au cours du traitement thermique tandis que des vapeurs colorées avec quelques nuances de vert et de bleu apparaissent correspondant respectivement aux principales raies d'émission de vaporisation des éléments nickel (environ 600 nm), chrome (520 nm) et aluminium (396 nm). L'ajout d'alumine apparaît alors nettement à travers la teinte bleue qui apparaît lors de la projection du mélange de poudres. Un « nuage » lié à la présence de particules sub-microniques apparaît également en périphérie du plasma. Le départ de particules isolées éjectées hors du plasma peut finalement être remarqué correspondant sûrement au passage d'agglomérats de taille importante induits par le mélange des poudres.

Notons que la coulabilité du mélange de poudres employé s'avère mauvaise, entraînant une instabilité du débit de poudre injecté et l'obstruction de l'injecteur en cours de projection. Le temps de projection a ainsi été limité.

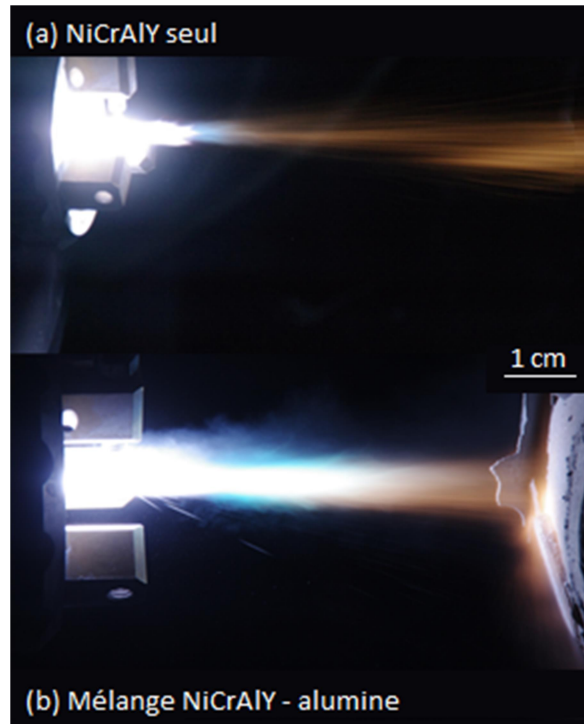


Figure 57 : Photographies des projections (a) de la poudre de NiCrAlY seule, (b) du mélange de poudre NiCrAlY - alumine

I.1.3. Aspect des dépôts

Un dépôt gris tacheté de blanc est obtenu (Figure 58). Ici, le NiCrAlY et l'alumine n'ont pas formé un mélange uniforme. La présence des agglomérats liée au mélange apparaît encore post-projection.

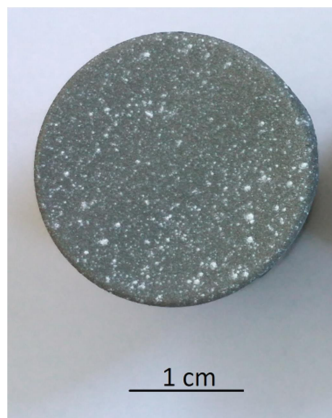


Figure 58 : Aspect du dépôt issu du mélange de poudres NiCrAlY - alumine

I.1.4. Microstructure

Un dépôt homogène mais non uniforme est présenté sur la Figure 59. Sur l'image obtenue en contraste chimique, l'alumine apparaît en sombre et le NiCrAlY en clair au sein d'un dépôt relativement épais, dense et adhérent au substrat. La microstructure de la matrice de NiCrAlY où se côtoient lamelles et particules infondues se retrouve tandis que l'alumine s'ajoute à cette microstructure de manière inégale. Elle apparaît parfois intégrée finement au niveau des lamelles de NiCrAlY qui constituent le revêtement et parfois sous la forme de nombreux agglomérats au cœur du dépôt. Cette organisation est directement liée à l'agencement des particules dans le mélange de poudres initial. Les poudres nanométriques qui « enrobent » les poudres micrométriques se retrouvent intégrées de manière homogène à la microstructure tandis que les agglomérats d'alumine persistent et forment des amas dans le revêtement.

À plus fort grossissement, les agglomérats semblent constitués de particules indépendantes dénotant une absence de fusion de ces derniers au cours de la projection. Une part de microporosité pourra également être relevée. Le reste de la microstructure devient plus difficile à analyser car la dispersion de l'alumine nanométrique est difficile à distinguer de l'apparition d'éventuels oxydes liés à la projection. Comme dans la matrice, deux formes d'oxydes pourront être identifiées : lamellaires sous forme de fins liserés en bordure de lamelle (oxydes interlamellaires) et globulaires sous forme de petites inclusions inférieures au micron dans le dépôt (cf chapitre 3 - § III.2.1.2). Ces derniers ne sont cependant pas aisément dissociables des inclusions liées à la présence de l'alumine nanométrique ajoutée au dépôt.

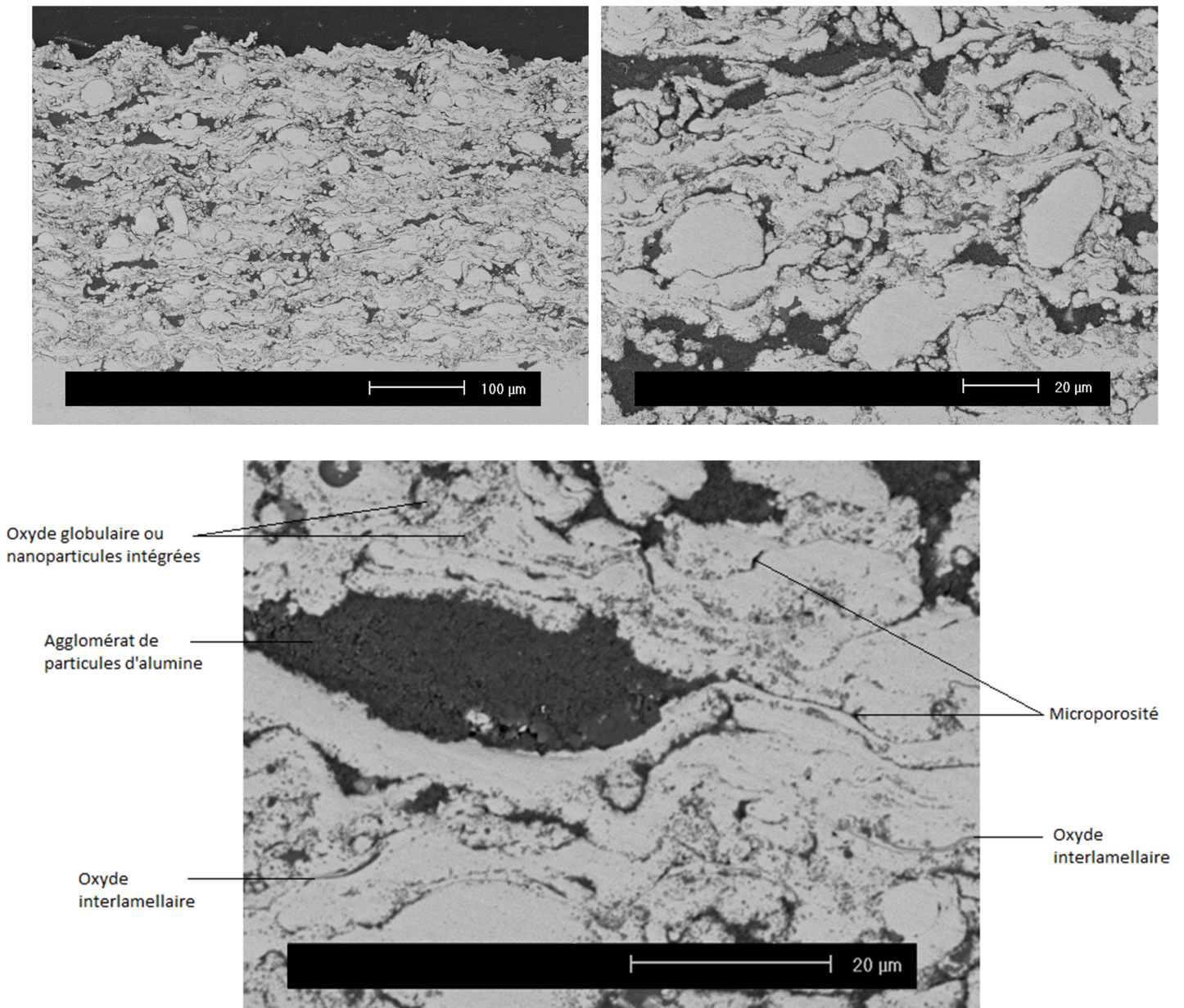


Figure 59 : Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'un dépôt issu du mélange de poudres à différents grossissements

L'observation des dépôts a ensuite été réalisée en fracture (Figure 60). Dans les agglomérats qui ponctuent le dépôt, des particules angulaires comparables à la poudre d'alumine initiale sont mises en évidence (Figure 60 c). Elles confirment la présence de la céramique sous une forme infondue, n'ayant donc pas été traitée au cours de la projection.

Les inclusions d'alumine dans le reste du dépôt sont difficilement observables en raison de leur moindre taille vis-à-vis de la construction à l'échelle micrométrique du revêtement. En conditions particulières, comme ici à la surface d'une particule infondue de NiCrAlY, on pourra tout de même mettre en avant la présence de particules d'alumine plus ou moins isolées, infondues ou partiellement fondues (Figure 60 b).

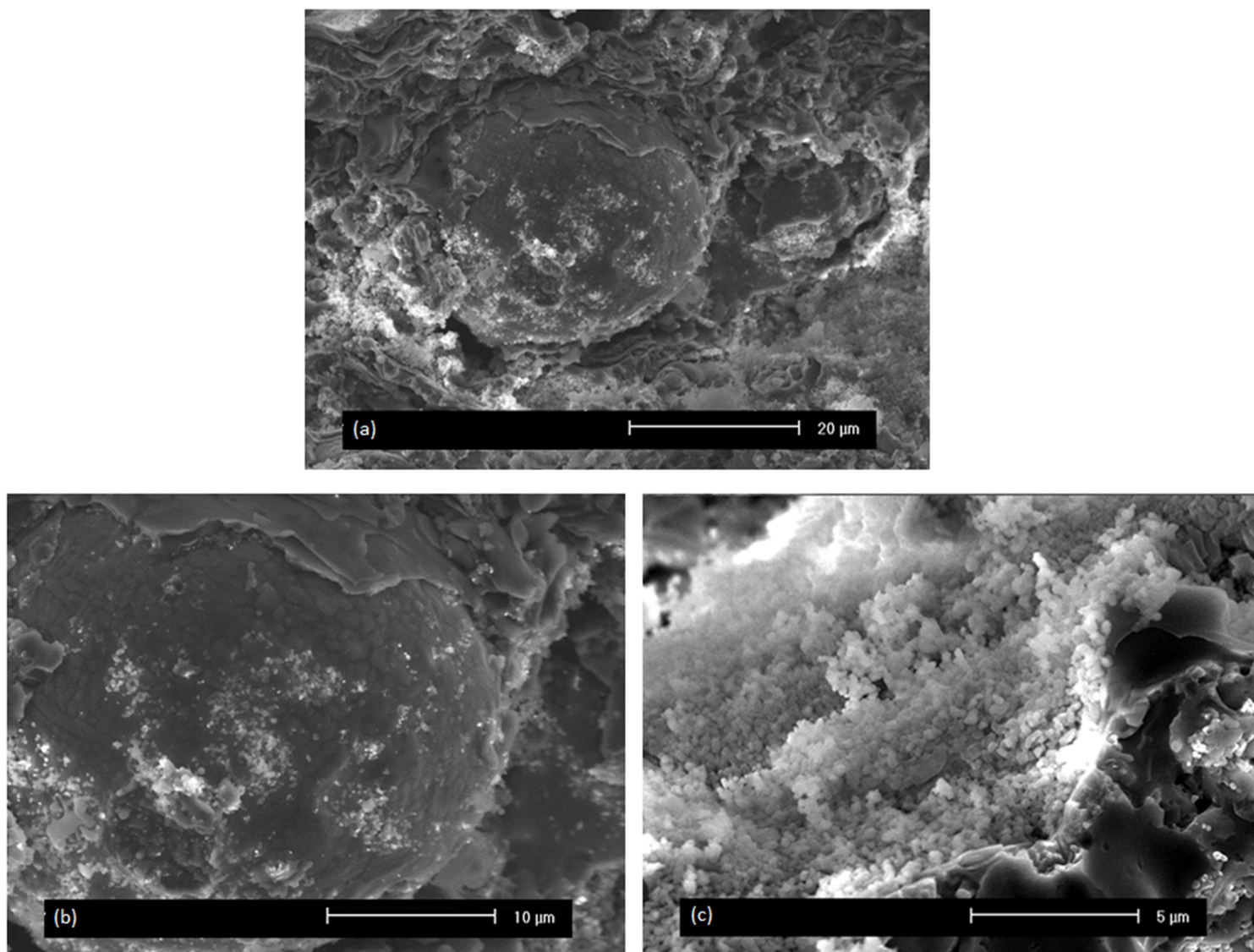


Figure 60 : Observation en fracture d'un dépôt issu du mélange de poudres à différents grossissements : (a) vue globale, (b) centrée sur une particule infondue de NiCrAlY, (c) centrée sur un agglomérat d'alumine

I.1.5. Composition

L'estimation de la teneur finale en alumine des dépôts a été évaluée par fluorescence X ; elle est ici de 19% en masse, traduisant une perte de matière au cours du procédé de projection par rapport au mélange de poudre initial. L'analyse par diffraction de rayons X met en avant le NiCrAlY et la présence de la phase α de l'alumine principalement avec quelques traces d'alumine γ (Figure 61). Or il a été vu que la fusion de la poudre d'alumine α au cours de la projection amène généralement à l'apparition de la phase γ dans le dépôt en raison du refroidissement rapide des particules fondues lors de l'impact sur le substrat. Dans ce revêtement, on retrouve donc principalement de l'alumine non traitée par la projection thermique comme nous avons pu l'observer précédemment. En raison de sa forme agglomérée et des conditions d'injection

inadaptées aux poudres nanométriques qui auront alors du mal à pénétrer dans le plasma, l'alumine présente un mauvais traitement thermique tandis que la projection du NiCrAlY ne semble pas être affectée.

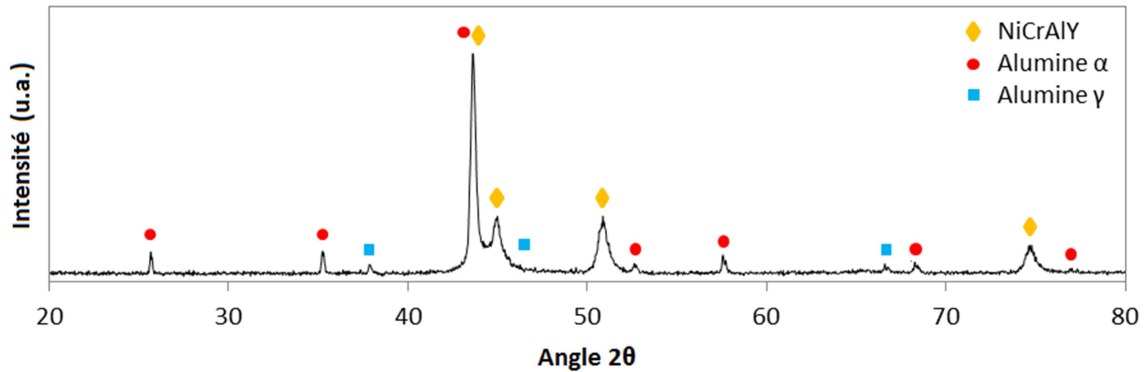


Figure 61 : Diagramme de diffraction des rayons X du dépôt issu du mélange de poudres NiCrAlY - alumine

I.1.6. Première approche des propriétés mécaniques et tribologiques

Les principales propriétés mécaniques des revêtements ont été évaluées et sont récapitulées Tableau 26.

Tableau 26 : Propriétés du dépôt NiCrAlY- Al_2O_3 issu d'un mélange de poudres

Caractéristiques	Dépôt composites
Épaisseur	300 microns
Rugosité (Ra)	6,6 microns
Dureté Vickers $\text{HV}_{0,5}$	250
Coefficient de frottement	0,85
Taux d'usure	$4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Adhérence	$\geq 50 \text{ MPa}$

Le dépôt issu du mélange de poudres présente ainsi une dureté estimée à environ 250 $\text{HV}_{0,5}$ bien inférieure à celle de la matrice de NiCrAlY seule (430 $\text{HV}_{0,5}$) mesurée précédemment (cf. chapitre 3 - § III.2.2). L'apparition importante de fissures a pu être observée au cours des essais sur les revêtements composites ; ces dernières apparaissent sous l'effet de la charge et se propagent dans le dépôt le long des jonctions interlamellaires et sont favorisées par la présence de défauts tels que les agglomérats d'alumine (Figure 62). Elles signent un manque important de cohésion locale du dépôt.

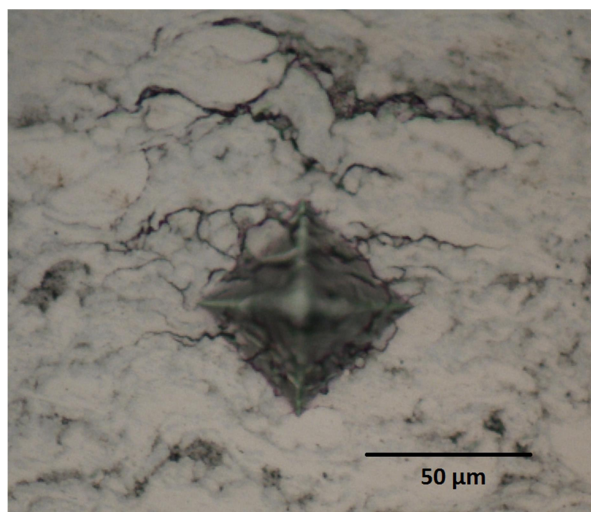


Figure 62 : Apparition de fissures suite à une indentation Vickers dans la coupe d'un dépôt composite issu d'un mélange de poudres

La cohésion globale du revêtement a alors été évaluée à travers des tests de traction visant à estimer l'adhérence des revêtements. Ces tests, menés selon la norme ASTM Standard C633-79, ont révélé une adhérence supérieure à 50 MPa, la limite de rupture de la colle ayant été atteinte avant celle du dépôt. Outre une bonne adhérence au substrat, une bonne cohésion globale peut aussi être relevée.

Une première approche du comportement tribologique de ces revêtements a finalement été réalisée à travers des essais menés à température ambiante. Un taux d'usure de $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ et un coefficient de frottement de l'ordre de 0,85 ont été relevés. Une diminution d'un ordre de grandeur est ainsi déjà observable par rapport à l'usure mesurée sur la matrice de NiCrAlY seule. L'ajout d'alumine de façon non homogène au sein du revêtement (présence d'amas et d'agglomérats micrométriques) apporte alors déjà une amélioration de la résistance à l'usure. Cependant, elle s'accompagne également d'une augmentation du coefficient de frottement passant de 0,68 pour la matrice de NiCrAlY seule à 0,85 pour le dépôt composite issu du mélange de poudres.

L'observation des sillons d'usure (Figure 63) montre une surface très accidentée à la suite du test tribologique à température ambiante. La surface semble avoir subi une déformation plastique sous l'effet du passage de la bille tandis qu'un nombre important de zones d'arrachement apparaît (Figure 63-a). Un plus fort grossissement (Figure 63-b) montre la fragilisation de surface par fissuration entraînant la délamination par départ d'écailles de matière. Ces arrachements sont sûrement favorisés par la présence sous-jacente des agglomérats d'alumine qui affaiblissent le revêtement. Ces phénomènes mènent alors à la formation importante de débris d'usure qui sont trainés et étalés dans le sillon où les éléments les plus durs pourront avoir une action abrasive. L'observation du pion (Figure 64) montre une

couche importante de métal transférée sur la bille contraposée traduisant une adhésion importante entre l'alliage de NiCrAlY et la bille.

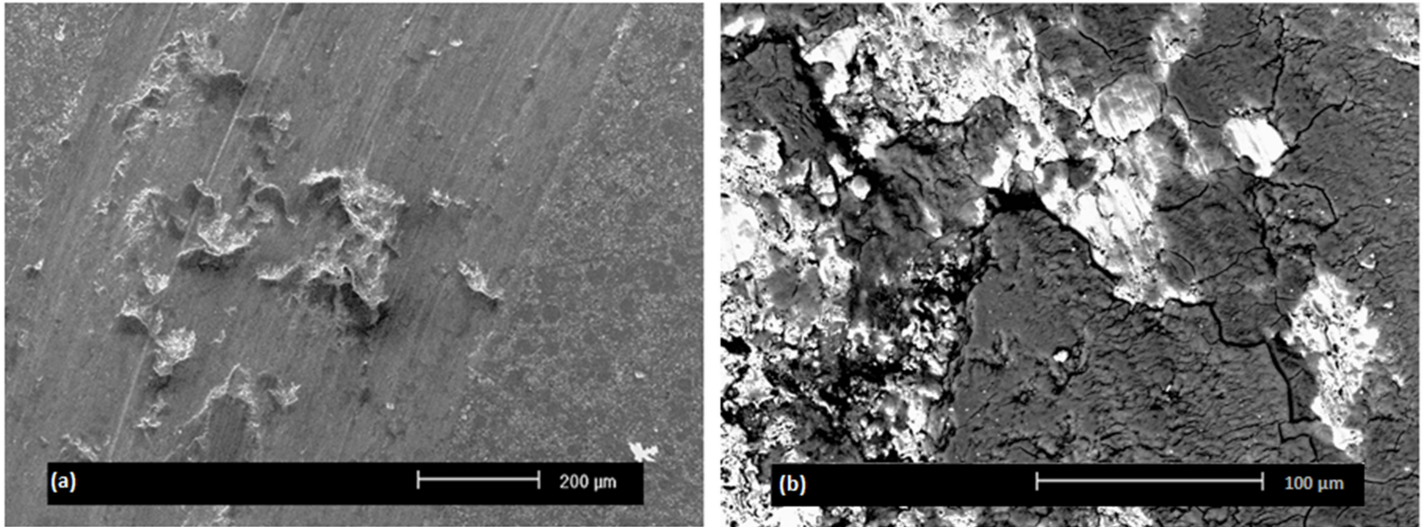


Figure 63 : Sillon d'usure d'un revêtement composite NiCrAlY-alumine issu d'un mélange de poudres à différents grossissements

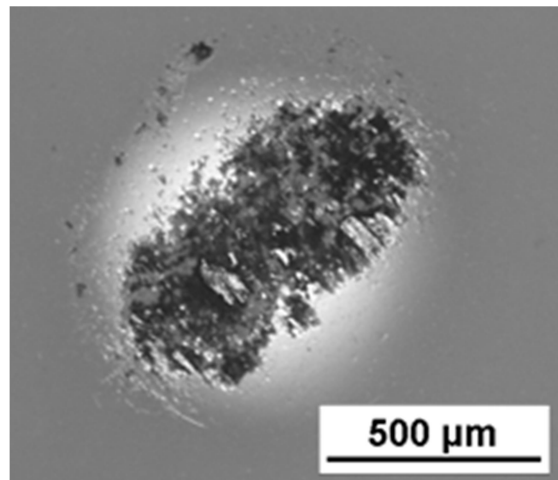


Figure 64 : Observation en microscopie optique de la surface de la bille d'alumine après un test d'usure sur dépôt composite NiCrAlY-alumine issu d'un mélange de poudres

Cependant, l'usure mesurée sur le composite issu du mélange de poudres est bien moins importante que celle obtenue sur le NiCrAlY seul. La formation importante et rapide de débris d'usure, liée à une cohésion locale limitée (mise en évidence au cours de l'évaluation de dureté par indentation), pourrait mener à la formation rapide d'un troisième corps, contenant des particules dures d'alumine, qui va freiner la pénétration de la bille et ainsi permettre la réduction de l'usure. Suite à la formation du troisième corps, l'usure adhésive liée au contact contrepièce-métal est donc limitée par la présence de cet intermédiaire. L'usure globale du revêtement est ainsi grandement diminuée, cependant une augmentation du coefficient de frottement est également observée.

I.1.7. Conclusion

Des revêtements composites NiCrAlY-Al₂O₃ ont donc pu être obtenus par la projection plasma d'un simple mélange de poudres en employant un montage conventionnel. Lors de la réalisation des mélanges, une partie de l'alumine nanométrique s'organise autour des poudres métalliques micrométriques tandis que l'autre partie forme inévitablement d'importants agglomérats d'alumine. Cet ensemble de poudres présente alors une coulabilité moyenne pouvant entraîner des instabilités dans le débit de poudre voire l'obstruction de l'injection en cours de projection.

Les dépôts obtenus présentent un aspect moucheté lié à la présence post-projection des agglomérats d'alumine. Ces derniers se retrouvent dans la microstructure où ils apparaissent sous forme d'amas de particules non traitées au cours de la projection. L'autre part de l'alumine, mieux dispersée et partiellement traitée, s'insère entre les lamelles micrométriques de NiCrAlY qui construisent le dépôt.

Lors des mesures de dureté, la perte de cohésion locale du revêtement a été mise en avant alors que la cohésion globale semble conservée. La présence des agglomérats d'alumine semble responsable de cette fragilisation qui impacte alors sur le mécanisme d'usure des revêtements. Les premiers essais tribologiques ont tout de même révélé une nette amélioration de la résistance à l'usure des revêtements composite comparés à la matrice de référence seule avec une diminution d'un ordre de grandeur du taux d'usure. Cependant cette amélioration s'accompagne également d'une augmentation du coefficient de frottement. L'observation des traces d'usure a montré la présence d'une dégradation par adhésion entraînant des départs importants de matière par délamination et arrachement sûrement favorisés par la présence des agglomérats d'alumine qui ponctuent le revêtement et le fragilise. L'amélioration de la résistance à l'usure serait alors principalement liée à la production rapide d'un troisième corps constitué de débris d'usure contenant des particules dures d'alumine. Ce dernier limiterait alors les interactions entre la surface de contact et la contrepièce freinant ainsi la progression de l'usure, notamment par adhésion.

I.2. Dépôts à échelle bimodale employant un procédé hybride de co-projection

On utilise ici un montage hybride de projection permettant d'injecter simultanément les poudres micrométriques de manière conventionnelle par voie sèche d'une part, et les poudres nanométriques mises en suspension d'autre part. Ce procédé hybride devrait permettre une

meilleure interaction des différents types de précurseurs avec le plasma afin d'obtenir une microstructure plus homogène par une meilleure répartition de l'alumine.

I.2.1. Projection hybride

Le montage employé, décrit dans le chapitre 2 - § II.2, utilise une injection des poudres et des suspensions en sortie de tuyère et une distance de projection de 100 mm pour assurer une bonne construction matricielle tout en limitant les contraintes thermiques. Ces dernières pourront être accentuées par la projection simultanée de la suspension, le solvant entraînant une rapide augmentation des températures de tir (cf chapitre 3 -§ III.3.1 et § III.3.2). La combinaison des paramètres de projection de la matrice et de la suspension établis précédemment sera alors employé et une barrière de refroidissement arrière est ajoutée afin de limiter l'augmentation excessive de la température en cours de tir.

Le Tableau 27 récapitule les paramètres de projection employés.

Tableau 27 : Paramètres de projection hybride

PROJECTION	diamètre de tuyère [mm]	6,5
	intensité de courant [A]	450
	tension [V]	103,4
	débit volumique d'argon [L.min ⁻¹]	70
	débit volumique d'hélium [L.min ⁻¹]	0
	enthalpie massique du plasma [MJ.kg ⁻¹]	12,8
	distance de projection [mm]	100
	température de préchauffage [°C]	200-250
	nombre de cycles de préchauffage	20
CINÉMATIQUE	vitesse relative torche-substrat [m.s ⁻¹]	1
	pas de recouvrement [mm.passe ⁻¹]	10
	nombre de cycles de projection	67
INJECTION	diamètre de l'injecteur de poudre [mm]	1,8
	position d'injection des poudres	4
	débit de poudre [g.min ⁻¹]	20
	débit de gaz porteur [L.min ⁻¹]	7
	diamètre de l'injecteur de suspension [μm]	150
	position d'injection des suspensions	1
	pression d'injection [MPa]	0,6
	charge de la suspension [% _m]	10
	débit de suspension [mL.min ⁻¹]	30

I.2.2. Comportement de la matrice en condition de projection hybride

Avant d'envisager la co-projection NiCrAlY-Al₂O₃, la poudre de NiCrAlY a été co-projetée avec le solvant de suspension seul (éthanol sans charge céramique). La microstructure globale

semble inchangée (Figure 65), constituée de particules lamellaires et de quelques infondues après l'ajout d'éthanol en co-projection. Le dépôt reste dense avec une bonne adhérence au substrat et sans fissuration apparente malgré la modification probable des contraintes thermiques subies par le revêtement ; les échanges thermiques entre le plasma, les particules et le revêtement lui-même étant nécessairement modifiés par la participation du solvant au procédé. En effet, une part de l'enthalpie du plasma sera dépensée dans l'évaporation de l'éthanol réduisant l'énergie disponible pour le traitement de la poudre. A l'inverse, une énergie supplémentaire pourra être apportée par la combustion du solvant dépendant cependant de la quantité d'oxygène présent dans le plasma dans la région de traitement des poudres [145][150].

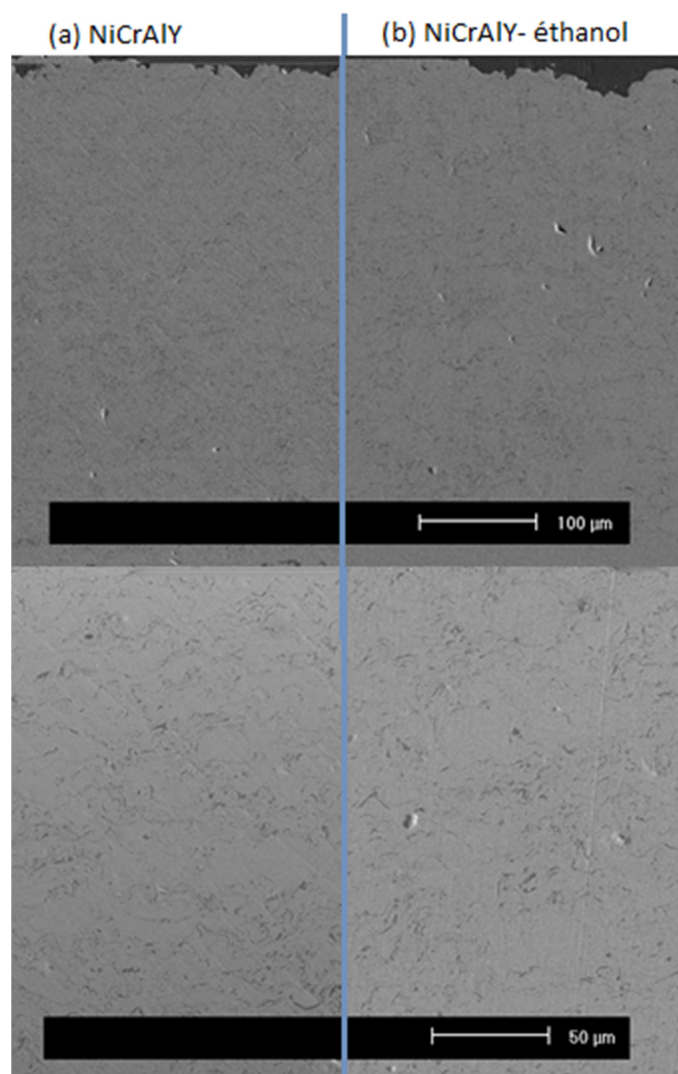


Figure 65 : Comparatif des microstructures (a) d'un dépôt de NiCrAlY en projection conventionnelle avec (b) un dépôt de projection hybride NiCrAlY-éthanol

L'analyse de la composition par diffraction des rayons X (Figure 66) montre cependant une disparition de la phase β -NiAl lors de l'ajout de l'éthanol en co-projection. Il est possible qu'une partie de l'aluminium du composé intermétallique NiAl réagisse plus fortement avec

l'oxygène de l'environnement, apporté notamment par le solvant, pour former l'oxyde d'aluminium selon la réaction $4 \text{NiAl} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{Ni}$. Cependant, l'alumine n'apparaît pas sur le diffractogramme du dépôt hybride NiCrAlY-éthanol (ce qui pourrait néanmoins dépendre d'une faible cristallinité de l'alumine ainsi obtenue). Il est alors également probable qu'une part plus importante d'aluminium soit vaporisée lors de la projection hybride que lors de la projection conventionnelle, dépendant alors d'une énergie supplémentaire apportée par la combustion de l'éthanol. Les dosages réalisés par fluorescence X sur les différents dépôts montrent en effet une diminution de la teneur en aluminium et en chrome dans le revêtement réalisé en présence d'éthanol (Tableau 28). La déplétion en aluminium serait alors suffisamment importante pour empêcher la phase β -NiAl de précipiter [151][152].

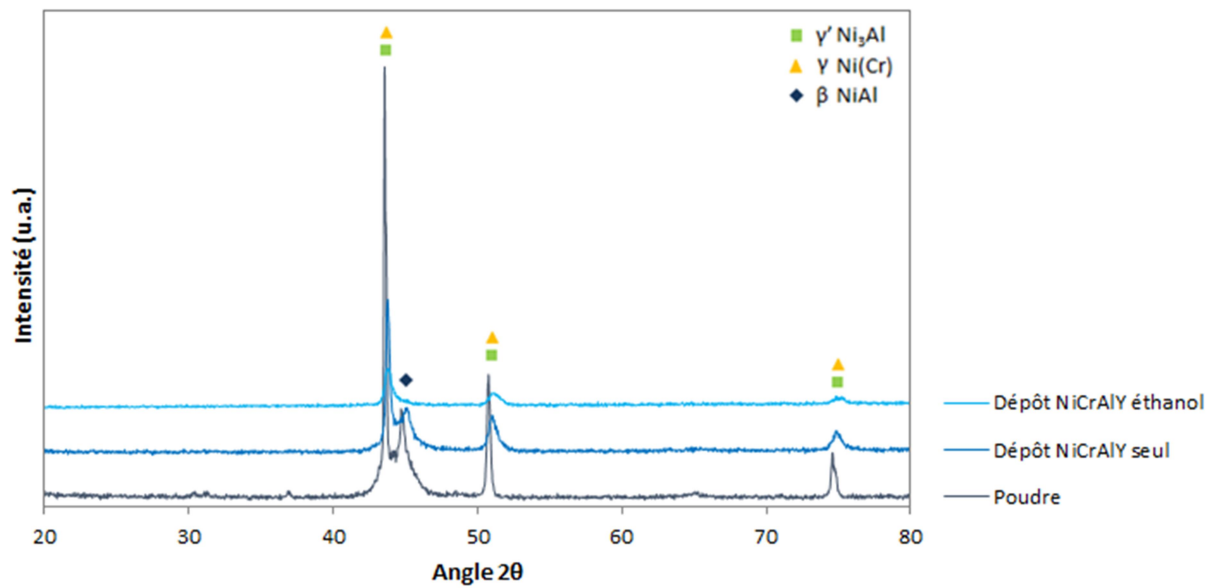


Figure 66: Diffractogrammes comparés de la poudre de NiCrAlY, d'un dépôt conventionnel de poudre et d'un dépôt hybride poudre-éthanol

Tableau 28 : Dosage par fluorescence X des éléments de la poudre de NiCrAlY, d'un dépôt conventionnel de poudre et d'un dépôt hybride poudre-éthanol

Éléments	Al	Cr	Ni	Y
Poudre [% _m]	10	22	67	1
Dépôt NiCrAlY seul [% _m]	10,1	21,8	67,1	1
Dépôt NiCrAlY-éthanol [% _m]	8,3	20,9	69,5	1,3

I.2.3. Projection hybride des composites NiCrAlY-Al₂O₃

Un débit de poudre de 20 g/min et une charge de suspension de 10%_m ont été adoptés pour tester la faisabilité des composites. Nous étudierons par la suite l'évolution des proportions NiCrAlY-Al₂O₃ en modifiant ces paramètres.

Des photographies illustrant les différents éléments projetés séparément puis co-projetés sont proposées Figure 67. Comme précédemment, le NiCrAlY apparaît en orangé au cours de la projection tandis que des nuances de vert et de bleu marquent la vaporisation d'une partie des éléments nickel, chrome et aluminium (Figure 67-a). En périphérie du jet, la projection de la suspension d'alumine seule apparaît d'un bleu intense lié à la vaporisation de l'aluminium (Figure 67-b). D'autre part, un « nuage » de fines particules en suspension apparaît autour du jet et est lié à la présence de particules sub-microniques. La co-projection de la poudre de NiCrAlY et de la suspension d'alumine combine ses observations (Figure 67-c).

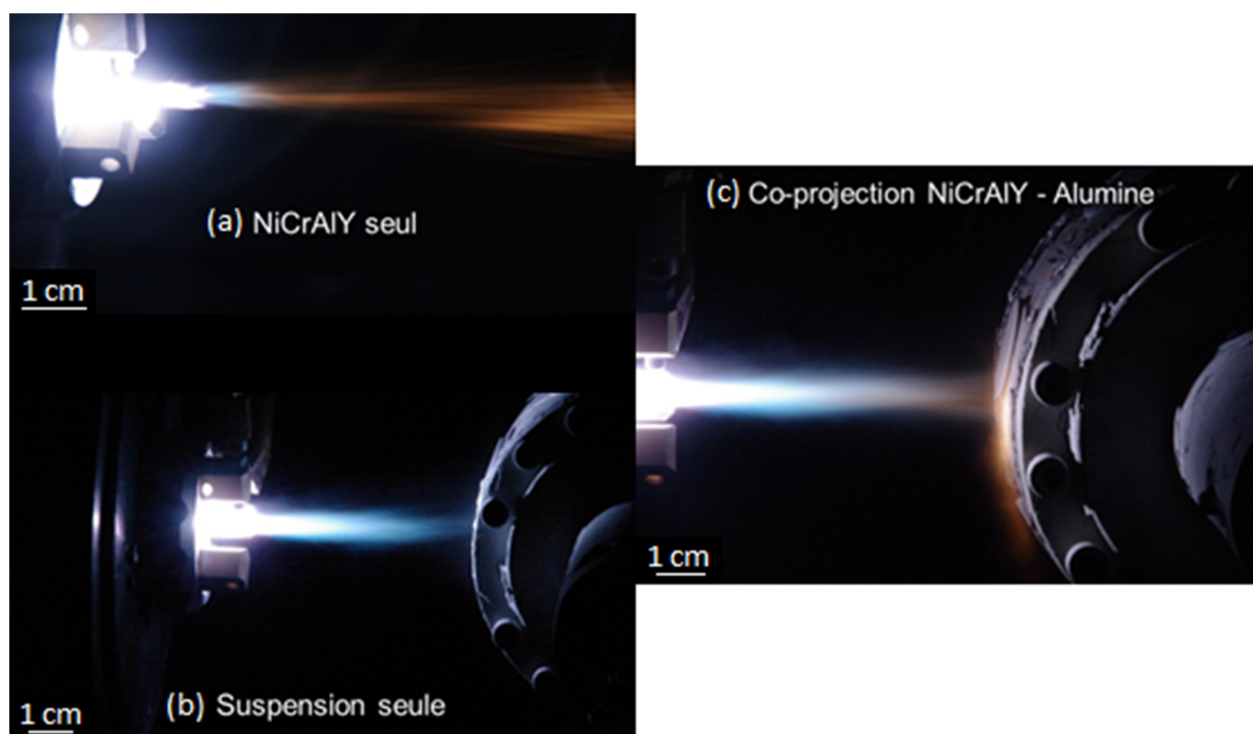


Figure 67 : Photographies des projections (a) de la poudre de NiCrAlY seule, (b) de la suspension d'alumine seule, (c) de la co-projection NiCrAlY-Al₂O₃

I.2.4. Aspect des dépôts

Les dépôts obtenus présentent un aspect homogène (Figure 68), semblable à celui obtenu lors de la projection de l'alliage métallique de NiCrAlY seul. La présence d'alumine

n'apparaît pas de manière manifeste à l'œil nu comme c'était le cas lors de l'emploi d'un mélange de poudre caractérisé par une très forte inhomogénéité.



Figure 68 : Aspect des dépôts issus de la projection hybride NiCrAlY-suspension d' Al_2O_3

I.2.5. Microstructure

L'observation des revêtements en coupe (Figure 69) montre une microstructure dense et relativement homogène dans laquelle se retrouve la matrice, composée de particules lamellaires et d'infondues, entre lesquelles viennent s'intercaler les particules d'alumine sub-micrométriques. Cette dernière est ici intégrée de manière beaucoup plus uniforme dans le dépôt.

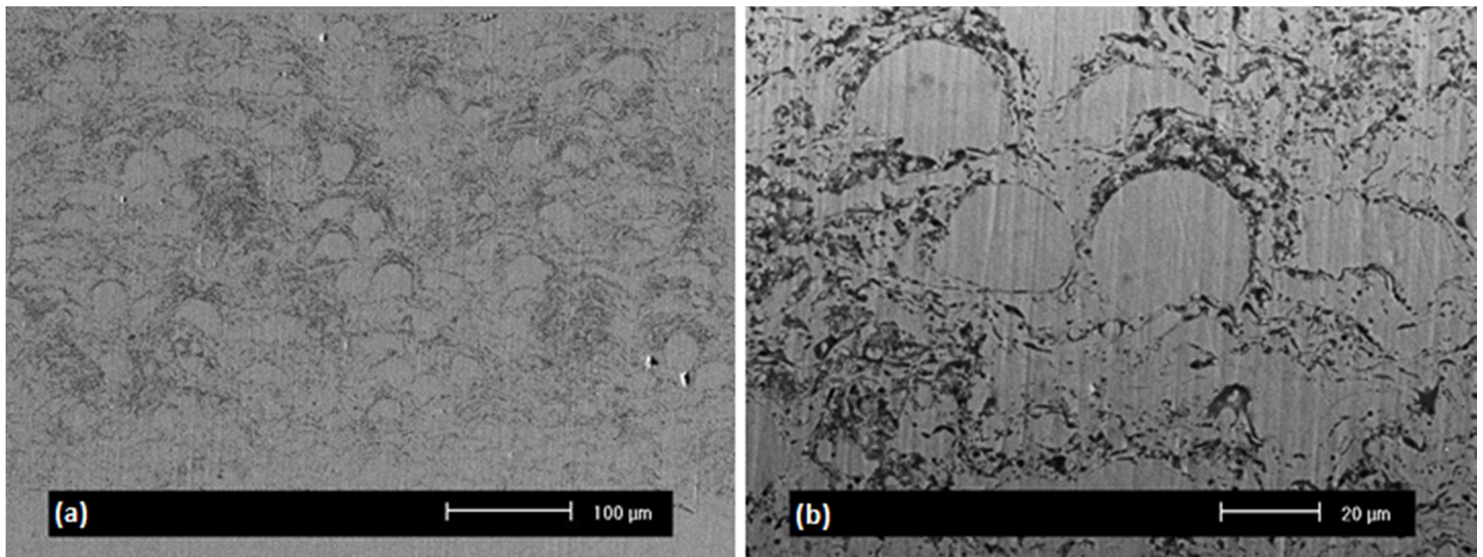


Figure 69 : Microstructure à différents grossissements des revêtements issus de la projection hybride poudre de NiCrAlY - suspension d' Al_2O_3

Néanmoins, certaines parties du dépôt sont marquées par la présence de défauts de construction, observables Figure 70, prenant une forme de « cheminée » ou de « cône » qui traverse le dépôt. Ces zones, de 100 à 200 microns, sont plus riches en alumine ce qui se traduit

par une surface bombée et favorise donc l'apparition d'une rugosité plus importante. Elles semblent également marquées par la présence de défauts structuraux plus présents tels que la porosité. La présence de ces « cheminées » ou « cônes » est particulièrement mise en évidence lors de l'observation des surfaces, après polissage spéculaire, où ils apparaissent nettement sous forme de cercles chargés en alumine ponctuant la surface.

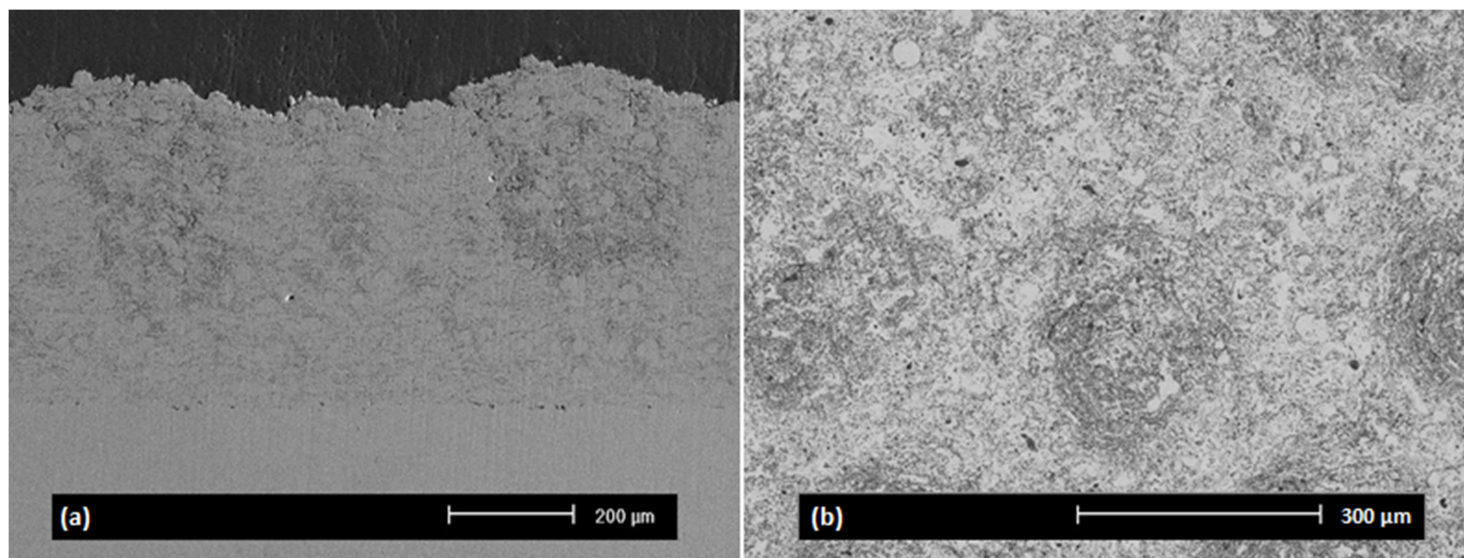


Figure 70 : Mise en évidence des défauts de construction dans les revêtements issus de la projection hybride poudre de NiCrAlY - suspension d' Al_2O_3 . Observation (a) en coupe, (b) de surface polie

Ce type de défauts est généralement relevé dans les revêtements issus de la projection de suspensions [147][153]. Il est ainsi possible que leurs origines soient semblables : les fines particules d'alumine, issues du traitement de la suspension, seraient, en raison de leur faible inertie, fortement sensibles aux déflexions de l'écoulement du jet de plasma lors de son interaction avec le substrat. Ces dernières obtiendraient alors une composante de vitesse parallèle à la surface du substrat avant l'impact. Les particules ainsi déviées pourront alors trouver une accroche sur des éléments saillants comme des crêtes. Le dépôt de l'alumine sera ainsi favorisé en certains points entraînant l'apparition de défauts développant la forme de cônes pendant la croissance du revêtement.

Une observation plus détaillée, réalisée par MEB-FEG au département d'ingénierie Enzo Ferrari de Modène, montre l'existence d'au moins deux types d'oxydes distincts dans les revêtements : ils apparaissent en deux contrastes de gris plus foncés dans la matrice claire de NiCrAlY sur les images obtenues en électrons rétrodiffusés (Figure 71). Des analyses EDS ont été réalisées avec un faisceau de faible énergie (10 keV) afin de limiter les interactions en volume du faisceau d'électrons avec l'échantillon pour identifier au mieux les oxydes notés 1 et 2. Elles indiquent que l'oxyde le plus clair (désigné 1) est principalement constitué d'yttrium et d'aluminium. Cette phase est directement liée à l'oxydation des particules de NiCrAlY au cours

de la projection, qui peut se produire aussi bien en vol qu'immédiatement après l'impact. Une phase amorphe d'oxyde d'Al riche en Y a été identifiée par TEM dans une étude de Poza et al. [154]. D'autre part, l'oxyde le plus sombre (désigné 2), presque exclusivement constitué de Al et O, correspond certainement aux particules d'ajout d'alumine. La différenciation du NiCrAlY oxydé des ajouts d'alumine et de la microporosité par analyse d'image est difficile en raison de la différence de contraste limitée ; ainsi, la quantification de la teneur en Al_2O_3 des revêtements est donc plutôt réalisée par fluorescence X.

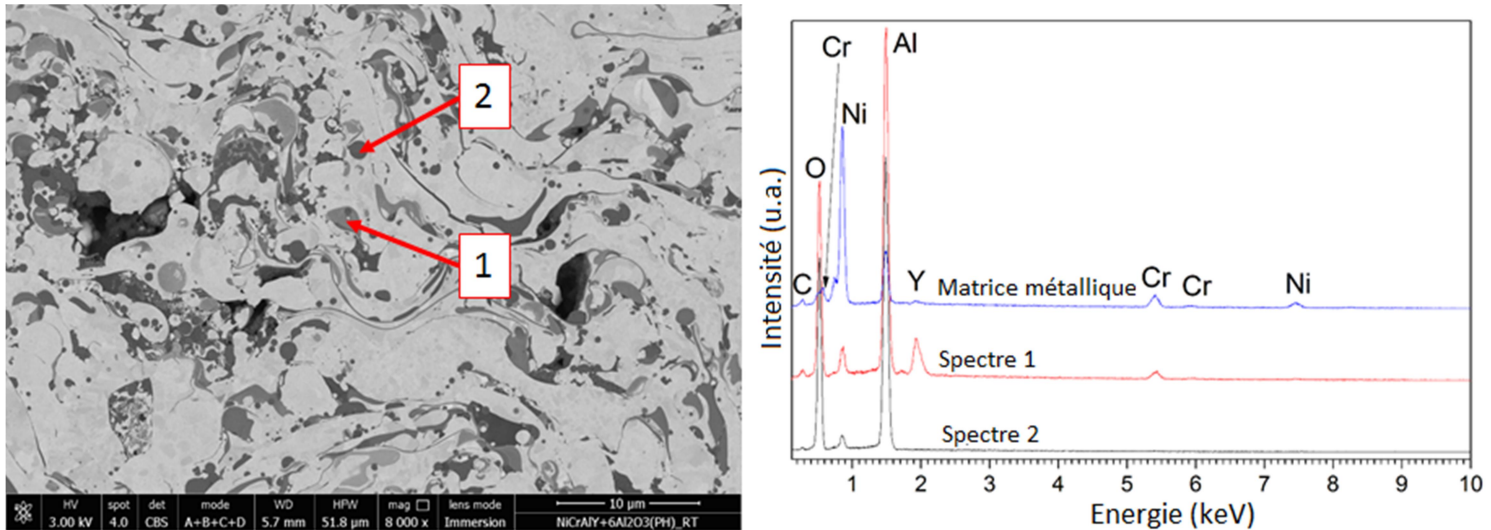


Figure 71 : Observation (MEB-FEG) détaillée d'une coupe de revêtement de projection hybride NiCrAlY- Al_2O_3 et analyses EDS associées

L'observation des dépôts en fracture (Figure 72) permet de visualiser plus distinctement la morphologie des particules d'alumine présentes dans le revêtement. Ces dernières se retrouvent sous la forme de particules sphériques bien différentes de la poudre initiale d'aspect angulaire. Le NiCrAlY se présente principalement sous la forme de lamelles mais quelques infondues persistent sur lesquelles peuvent apparaître quelques particules d'alumine étalées (lamelles de 1 à 2 microns). La forme principalement arrondie des inclusions d' Al_2O_3 indique qu'au cours de la projection, les particules (ou de fins agrégats) sont dans un premier temps chauffées et fondues puis, dans un second temps, elles subissent une réduction considérable de vitesse et de température liée à leur faible inertie pouvant mener à une part de resolidification avant d'atteindre le substrat. Ainsi, elles ne s'étalent pas sous forme de lamelles lors de l'impact sur le substrat et conservent la forme sphérique acquise pendant la fusion.

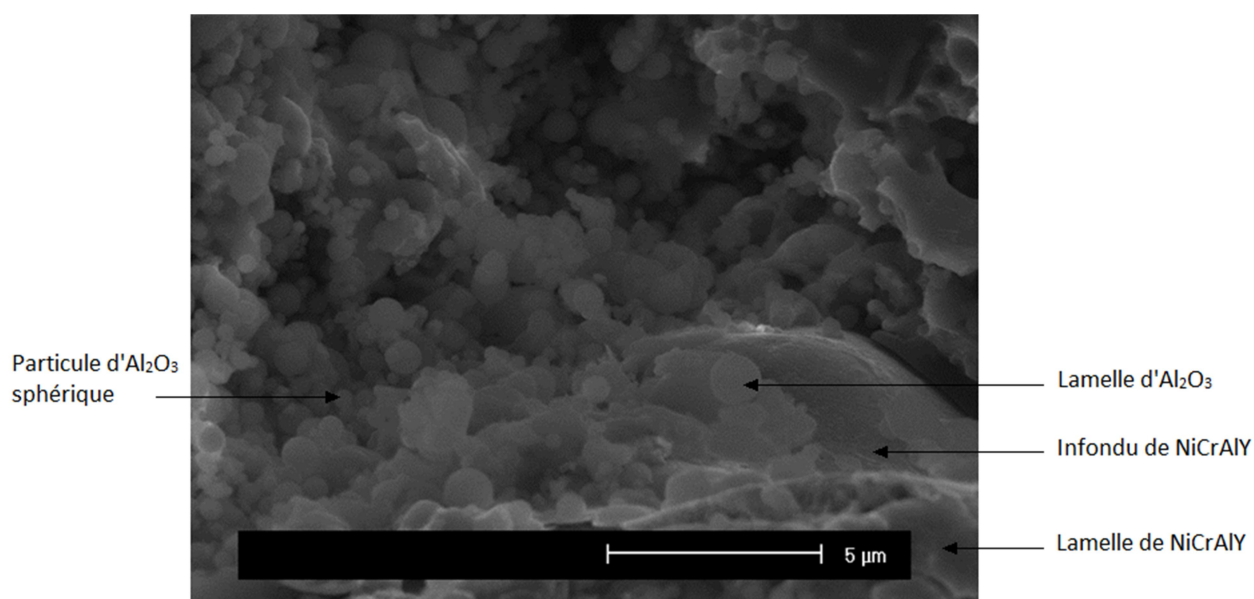


Figure 72 : Fracture d'un dépôt de projection hybride NiCrAlY- Al_2O_3

I.2.6. Composition

La teneur en alumine du revêtement a été estimée à 6% en masse par fluorescence X. Une quantité suffisante d'alumine a ainsi pu être intégrée dans le revêtement par le procédé de projection hybride. La diffraction des rayons X met en avant les différentes phases du NiCrAlY et la présence de la phase γ de l'alumine (Figure 73). Comme il a déjà été vu précédemment, la présence de l'alumine γ traduit une alumine ayant fondu au cours de la projection se différenciant ainsi de la poudre initiale constituée de la phase α . Cette remarque s'accorde avec l'observation des particules d'alumine sous forme sphérique ou parfois de lamelles au sein du revêtement. D'autre part, on pourra remarquer une faible proportion de β -NiAl parmi les différentes phases constituant le NiCrAlY déjà expliquée lors de l'étude de l'interaction poudre-solvant (cf chapitre 4 - § I.2.2) par l'implication de l'éthanol.

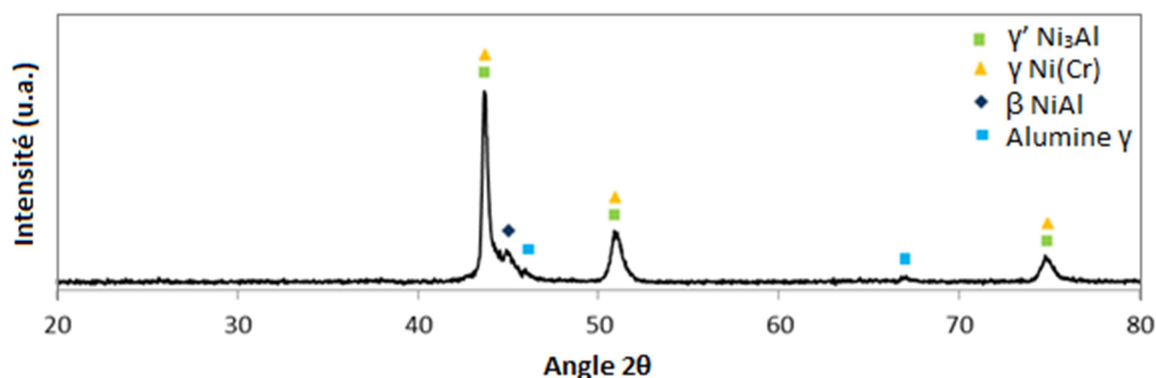


Figure 73 : Diagramme de diffraction d'un dépôt issu de la projection hybride NiCrAlY- Al_2O_3

I.2.7. Première approche des propriétés mécaniques et tribologiques

Les principales propriétés mécaniques de ces revêtements ont été évaluées et sont récapitulées Tableau 29.

Tableau 29 : Propriétés du dépôt de projection hybride NiCrAlY- Al_2O_3

Caractéristiques	Dépôt composites
Epaisseur	500 microns
Rugosité (Ra)	10,1 microns
Dureté Vickers $\text{HV}_{0,5}$	450
Coefficient de frottement	0,67
Taux d'usure	$2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Adhérence	$\geq 50 \text{ MPa}$

Le dépôt issu de la projection hybride de la poudre de NiCrAlY et de la suspension d' Al_2O_3 présente une rugosité de surface importante. Cette dernière est liée à la présence des défauts « coniques », associés à une accumulation d'alumine, qui se développent à travers le dépôt et créent des irrégularités en surface.

La dureté ($450 \text{ HV}_{0,5}$), évaluée par indentation Vickers, est légèrement plus élevée que pour la matrice ($430 \text{ HV}_{0,5}$). Cette légère amélioration est manifestement liée à la présence des particules dures de renforcement dispersées de façon homogène dans la microstructure. L'augmentation n'est cependant pas très remarquable, probablement en raison d'une cohésion limitée des particules d'alumine avec les lamelles de NiCrAlY environnantes. En effet, alors que certaines empreintes ne provoquent pas de claire fissuration du matériau, d'autres montrent l'apparition de fissures, particulièrement dans les zones de défauts où la cohésion entre les lamelles de NiCrAlY et les particules d' Al_2O_3 est pauvre (Figure 74). L'étendue de ces fissurations reste cependant limitée en comparaison de celle observée dans le cadre des dépôts obtenus par projection d'un simple mélange de poudres, où elles apparaissaient bien plus fréquemment entraînant une chute évidente de la dureté par manque de cohésion locale. Il ne faut cependant pas écarter l'implication de la teneur en alumine dans cette observation, qui est ici présente en plus faible quantité.

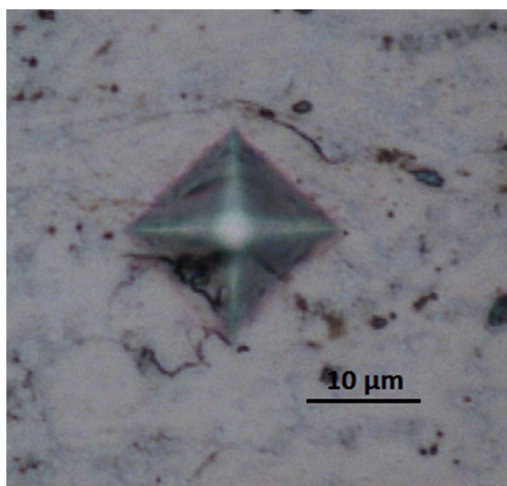


Figure 74 : Indentation Vickers avec apparition de fissures dans la coupe d'un dépôt composite obtenu par projection hybride

La cohésion globale du revêtement a également été évaluée par caractérisation de la tenue en traction. Là encore, les limites de rupture de la colle ayant été atteintes avant celles du dépôt, une adhérence du revêtement supérieure à 50 MPa a pu être déterminée révélant également une bonne cohésion globale.

Le comportement tribologique de ces dépôts hybrides a finalement été testé à température ambiante en première approche. Ici, un taux d'usure de $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ et un coefficient de frottement de 0,67 ont été relevés. Là encore, une diminution de plus d'un ordre de grandeur est observable par rapport à l'usure mesurée sur la matrice de NiCrAlY seule. L'alumine est ici bien dispersée dans le revêtement et sa présence en relativement faible quantité suffit à améliorer grandement la résistance à l'usure sans grande modification du coefficient de frottement qui reste du même ordre de grandeur que dans la matrice.

Les sillons d'usure, observables Figure 75, sont beaucoup moins accidentés que ceux observés précédemment. Il ne semble pas y avoir d'arrachements liés à des ruptures adhésives même si quelques traces de délamination peuvent parfois apparaître. La bille d'alumine, qui ne présente pas de marque d'usure significative, n'a également que très peu de matière transférée à sa surface traduisant la faible part d'adhésion (Figure 76). Le sillon apparaît alors plutôt strié par le passage de la bille et des particules dures provenant des débris d'usure trainés dans le sillon. Ces derniers, en partie repoussés sur les bords, comme on peut le voir sur la Figure 75 - a, se retrouvent également étalés et oxydés dans le fond de la trace d'usure suite au passage du pion. Ces oxydes de Ni, Cr, Al et Y sont mis en avant par l'observation en contraste chimique Figure 75 - c,d. Ils seront identifiés plus précisément dans le dernier chapitre de cette thèse.

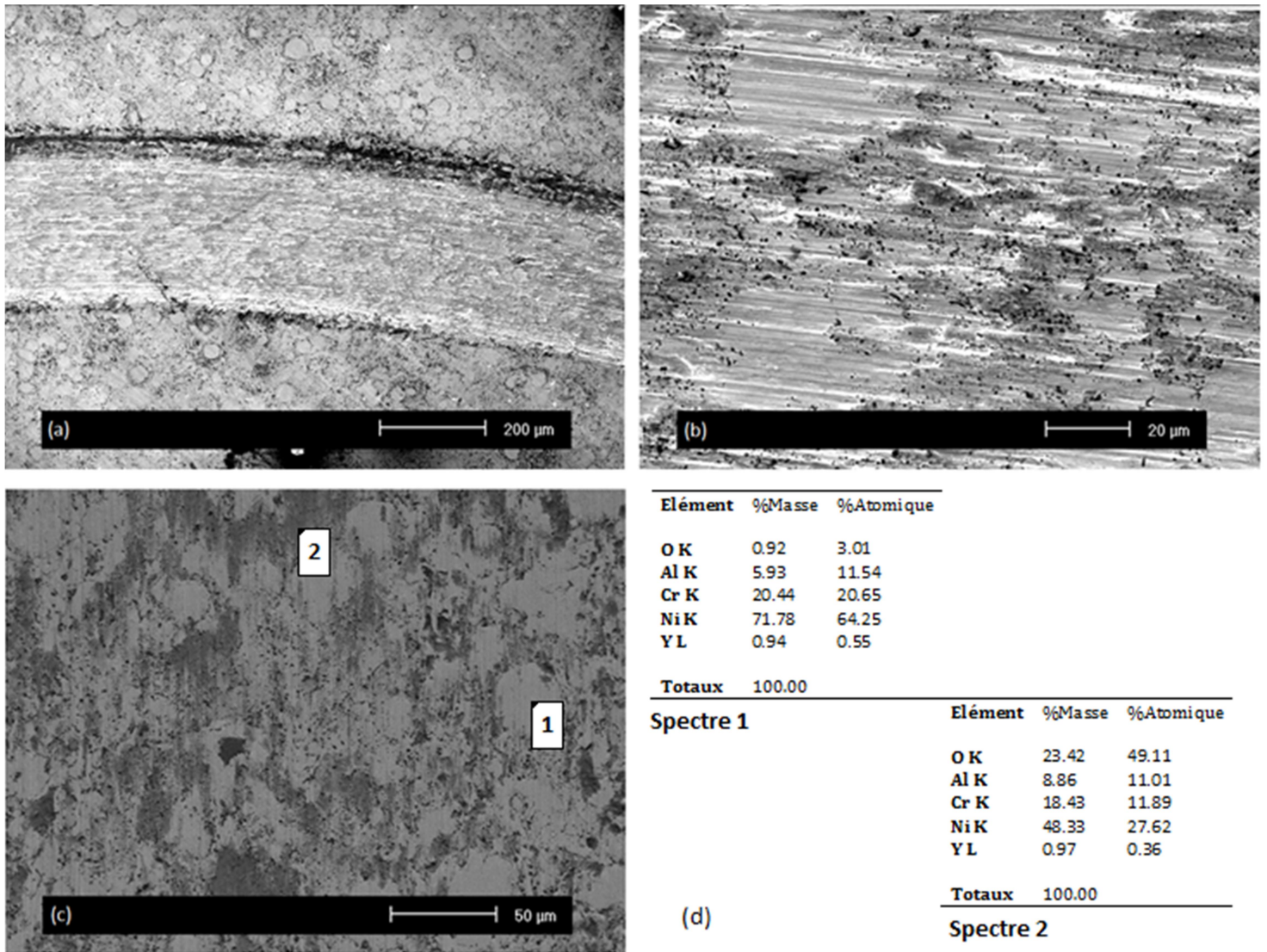


Figure 75 : Sillon d'usure d'un dépôt composite NiCrAlY- Al_2O_3 obtenu par projection hybride observé à différents grossissements en électrons secondaires (a)(b), et en électrons rétrodiffusés (c) localisant les pointés des spectres EDS (d)

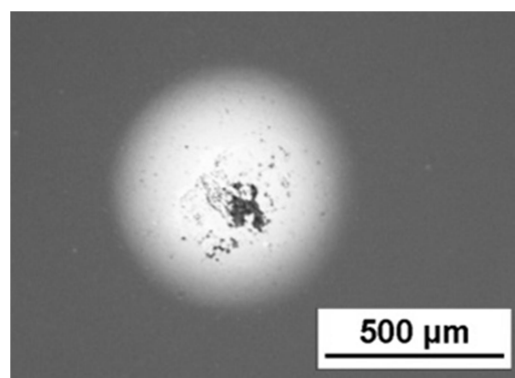


Figure 76 : Observation en microscopie optique de la surface de la bille après un test d'usure sur dépôt composite NiCrAlY-alumine obtenu par projection hybride

Dans ce cas, l'usure adhésive est donc limitée, les mécanismes d'usure tendant alors vers l'abrasion et une part de tribocorrosion. L'ajout d'alumine nanométrique a ainsi permis de prévenir significativement l'extension du sillon d'usure grâce à la présence dispersée de ce renfort. Le durcisseur céramique, présent de manière uniforme dans le revêtement et sous forme de fines particules dans le troisième corps (suite à la formation de débris d'usure), pourrait permettre de supporter la charge appliquée par la bille avec moins de déformation que la matrice métallique seule en limitant la pénétration de la contrepièce. L'aire de contact avec le pion est alors réduite et l'usure par adhésion est ainsi limitée. La surface peu endommagée permet alors de conserver un coefficient de frottement du même ordre de grandeur que celui observé pour la matrice.

I.2.8. Conclusion

Des dépôts composites NiCrAlY-Al₂O₃ ont pu être obtenus par un procédé de projection hybride couplant l'injection conventionnelle d'une poudre micrométrique métallique en voie sèche et l'injection d'une suspension de particules céramiques nanométriques. La co-projection de la poudre matricielle en présence du simple solvant de suspension a mis en évidence une modification des phases en présence dans le revêtement final sans pour autant affecter l'aspect et la tenue de la microstructure globale.

La co-projection NiCrAlY-Al₂O₃ a alors été mise en œuvre, donnant des revêtements d'aspect uniforme traduisant une intégration homogène de l'alumine dans le dépôt. Cette dernière est en effet dispersée relativement uniformément dans la microstructure où elle s'intercale entre les lamelles de NiCrAlY. Cependant, l'apparition de défauts « coniques » à travers le revêtement a été relevée, correspondant à des zones d'accumulation préférentielle de l'alumine qui engendrent une certaine rugosité de surface. L'apparition de ces défauts pourrait être liée à la faible inertie des fines particules, plus sensibles aux variations de l'écoulement du jet de plasma au voisinage de la surface.

L'analyse de la composition et de la microstructure en fracture des dépôts a montré que l'alumine se présente sous forme de particules principalement sphériques et parfois de lamelles dans le revêtement. Cette dernière a donc subi une réelle fusion dans le jet de plasma et se présente alors sous sa phase γ dans le dépôt. L'aspect principalement sphérique des particules traduit cependant une probable resolidification des particules avant leur étalement sur le substrat en raison des paramètres de projection choisis (cf chapitre 3 - § III.3.1).

L'analyse du comportement mécanique a montré une légère amélioration de la dureté du revêtement liée à la présence des particules dures de renforcement dispersées de façon

homogène dans la microstructure. Cependant, l'insertion de l'alumine sphérique entre les lamelles de NiCrAlY peut parfois engendrer une perte de cohésion locale du revêtement. La cohésion globale est néanmoins conservée.

L'étude du comportement tribologique a montré une nette diminution de l'usure des revêtements avec l'ajout d'alumine par projection hybride. Une diminution du taux d'usure d'un ordre de grandeur avait déjà pu être observée lors de la réalisation du dépôt composite par mélange de poudres mais les mécanismes d'usure semblent ici différents. Les sillons d'usure, beaucoup moins accidentés, révèlent une part beaucoup moins importante de dégradation par adhésion, l'alumine étant mieux dispersée dans le revêtement, ce dernier est moins sensible aux arrachements. Les mécanismes d'usure sont alors principalement l'abrasion et une part de tribocorrosion. Le renforcement est toujours lié à la présence des fines particules d'alumine qui viennent freiner la pénétration de la bille dans la matrice plus meuble de NiCrAlY. Finalement, la surface peu endommagée permet de conserver un coefficient de frottement du même ordre que celui observé pour la matrice sans toutefois de diminution.

1.3. Sélection du procédé d'élaboration

Deux méthodes de projection ont donc été employées afin de réaliser des dépôts partiellement nanostructurés via la projection simultanée de poudres micrométriques (NiCrAlY) et nanométriques (alumine). L'obtention de dépôts exploitables montre la faisabilité de tels revêtements. Les deux méthodes ont montré une nette diminution de l'usure, d'au moins un ordre de grandeur, grâce à l'ajout de particules d'alumine dans la matrice. Cependant, la microstructure, la composition et les mécanismes d'usure des revêtements obtenus diffèrent.

En effet, la première méthode, projection d'un mélange de poudres, donne un dépôt peu homogène où l'alumine se présente sous forme d'agglomérats de particules non traitées par la projection. Ces amas de particules, qui conservent l'aspect de la poudre initiale, engendrent une forte inhomogénéité dans la microstructure du dépôt créant des points de faiblesse dans la cohésion des revêtements. Cela se traduit par un sillon d'usure révélant de nombreuses zones d'arrachement lors des tests tribologiques à température ambiante. Ces départs de matière sont certainement favorisés par une décohésion liée à la présence des amas d'alumine. D'autre part, la piste d'usure fortement accidentée est probablement responsable de l'augmentation du coefficient de frottement.

La seconde méthode, co-projection d'une poudre et d'une suspension, a permis d'obtenir un revêtement uniforme où l'alumine s'intègre de manière homogène entre les particules de NiCrAlY pour construire un dépôt dense. Les fines particules de renfort, fondues au cours de la

projection apparaissent cependant majoritairement sous forme de petites sphères plutôt que de lamelles dans le dépôt. Ces dernières pourront en effet se resolidifier avant d'atteindre le substrat pour s'étaler, entraînant la conservation d'une forme sphérique acquise pendant la fusion. Cela n'empêche pourtant pas la bonne cohésion du revêtement grâce à une dispersion homogène. Les mécanismes d'usure rencontrés sont alors différents. La trace d'usure est très peu accidentée, beaucoup moins soumise à l'endommagement par arrachement de matière. L'alumine, finement dispersée dans le dépôt puis présente dans les premiers débris d'usure formés, freine la pénétration de la bille contraposée dans le revêtement et prévient ainsi la progression de l'usure. La piste d'usure, beaucoup moins accidentée que dans le cas précédent, permet de conserver un coefficient de frottement du même ordre de grandeur que celui observé pour la matrice, sans toutefois d'amélioration.

La poursuite de l'étude se fera donc à travers le développement des revêtements réalisés par projection hybride, mêlant injection de poudre et de suspension. En effet, les dépôts obtenus présentent globalement une meilleure microstructure, plus cohésive, limitant les mécanismes d'endommagement rencontrés pendant les tests d'usure, et conservent ainsi de meilleures caractéristiques en frottement. D'autre part, nous verrons que le procédé de projection hybride offre une certaine latitude paramétrique ouvrant le nombre de possibilités concernant l'incorporation et le traitement des particules.

II. Étude des dépôts co-projetés

L'intérêt de l'utilisation de la projection hybride pour la réalisation de revêtements composites à structure multi-échelle a été démontré. Dans cette partie, cette technique est donc développée afin de réaliser des revêtements présentant différentes teneurs en renfort. L'impact de la quantité d'alumine sur les propriétés du dépôt sera alors évalué. Par ailleurs, l'observation préalable de la microstructure des dépôts hybrides a révélé la présence de défauts microstructuraux liés à une accroche préférentielle de l'alumine dans certaines zones. Une amélioration de l'homogénéité des dépôts est donc visée dans un second temps. Finalement, l'étude paramétrique réalisée sur le comportement de la suspension seule a établi la possibilité d'obtenir deux aspects distincts de nanoparticules, particulaire ou lamellaire. L'impact de ces différentes formes prises par le renfort sur les propriétés du revêtement est alors évalué pour finir.

II.1. Gestion de la teneur en alumine

Les performances tribologiques d'un revêtement peuvent être fortement dépendantes de la teneur en particules de renfort dans le dépôt. Elles doivent être présentes en quantité suffisante, pour permettre l'amélioration de la résistance à l'usure par exemple, mais ne doivent pas être en excès au risque de fragiliser le revêtement. Plusieurs dépôts ont été réalisés par co-projection hybride dans le but d'observer l'évolution des propriétés de nos dépôts multi-échelles en fonction de la teneur en alumine ajoutée.

II.1.1. Conditions de projection

Les revêtements ont été réalisés à l'aide des paramètres de projection définis précédemment et rappelés Tableau 30. Afin de faire évoluer la quantité de renfort intégré au dépôt, la charge de la suspension en alumine nanométrique et le débit de poudre micrométrique d'alliage métallique ont été conjointement modifiés.

Tableau 30 : Paramètres de projection hybride pour l'étude de l'influence de la teneur en alumine

PROJECTION	diamètre de tuyère [mm]	6,5
	intensité de courant [A]	450
	tension [V]	103,4
	débit volumique d'argon [L.min ⁻¹]	70
	débit volumique d'hélium [L.min ⁻¹]	0
	enthalpie massique du plasma [MJ.kg ⁻¹]	12,8
	distance de projection [mm]	100
	température de préchauffage [°C]	200-250
	nombre de cycles de préchauffage	20
CINÉMATIQUE	vitesse relative torche-substrat [m.s ⁻¹]	1
	pas de recouvrement [mm.passe ⁻¹]	10
	nombre de cycles de projection	67
INJECTION	diamètre de l'injecteur de poudre [mm]	1,8
	position d'injection des poudres	4
	débit de poudre [g.min ⁻¹]	5 - 35
	débit de gaz porteur [L.min ⁻¹]	7
	diamètre de l'injecteur de suspension [μm]	150
	position d'injection des suspensions	1
	pression d'injection [MPa]	0,6
	charge de la suspension [% _m]	10 - 40
	débit de suspension [mL.min ⁻¹]	30

Le mode de construction du dépôt, par capture de l'alumine nanométrique entre les particules micrométriques, empêche d'estimer la quantité de renfort qui sera piégé dans le revêtement, cette évolution n'étant pas forcément linéaire. Les proportions finales d'alumine incorporée dans les dépôts ont alors été évaluées par fluorescence X. Lors de la réalisation des

revêtements, notons que l'utilisation de charges trop élevées de suspensions est évitée la plupart du temps car elles présentent une moins bonne stabilité. De plus, les plus faibles débits de poudre employés ne sont pas assurés au vue du manque de fiabilité des distributeurs industriels destinés à des rendements supérieurs. Le Tableau 31 récapitule la composition des principaux dépôts étudiés dans cette partie.

Tableau 31 : Teneur en alumine des principaux dépôts de projection hybride étudiés

Descriptif	% _m d'alumine mesuré par Fluo X	Charge de la suspension d'alumine (% _m)	Débit de poudre de NiCrAlY (g/min)
NiCrAlY	0	-	20
NiCrAlY-Al ₂ O ₃ 4	4,3	10	35
NiCrAlY-Al ₂ O ₃ 6	5,9	10	20
NiCrAlY-Al ₂ O ₃ 15	15,6	20	10
NiCrAlY-Al ₂ O ₃ 30	33,1	40	10
NiCrAlY-Al ₂ O ₃ 50	48,4	20	5

II.1.2. Microstructure et composition

La microstructure globale de ce type d'échantillons a été décrite précédemment (cf chapitre 4 - § I.2.3). Ils présentent une microstructure dense et relativement homogène où les particules de renfort sont « piégées » entre les particules de NiCrAlY. Ces particules d'Al₂O₃ se retrouvent sous une forme principalement sphérique traduisant une fusion au cours de la projection (perte de la morphologie angulaire de la poudre de base) mais également une resolidification des particules avant l'impact sur le substrat ou elles ne s'étalent pas sous forme de lamelles. Malgré une répartition plutôt homogène du renfort, la formation de défauts « coniques » plus chargés en alumine a pu être observée. Ils engendrent une rugosité de surface plus importante et favorisent la présence de défauts structuraux tels que la porosité.

La Figure 77 présente l'évolution de la microstructure des revêtements co-projetés en fonction de la teneur en alumine intégrée au dépôt. Bien évidemment, l'augmentation de la part d'Al₂O₃ ajoutée au revêtement peut être observée par l'augmentation de la part d'oxydes apparaissant en contraste gris foncé sur les images de microscopie électronique. Malgré l'augmentation de la part de renfort intégrée, une bonne cohésion globale semble conservée dans le revêtement. Cependant, pour une très forte teneur en ajout, les jonctions métal-métal sont beaucoup plus réduites, l'alumine forme des feuillets séparant complètement les lamelles de NiCrAlY par endroit.

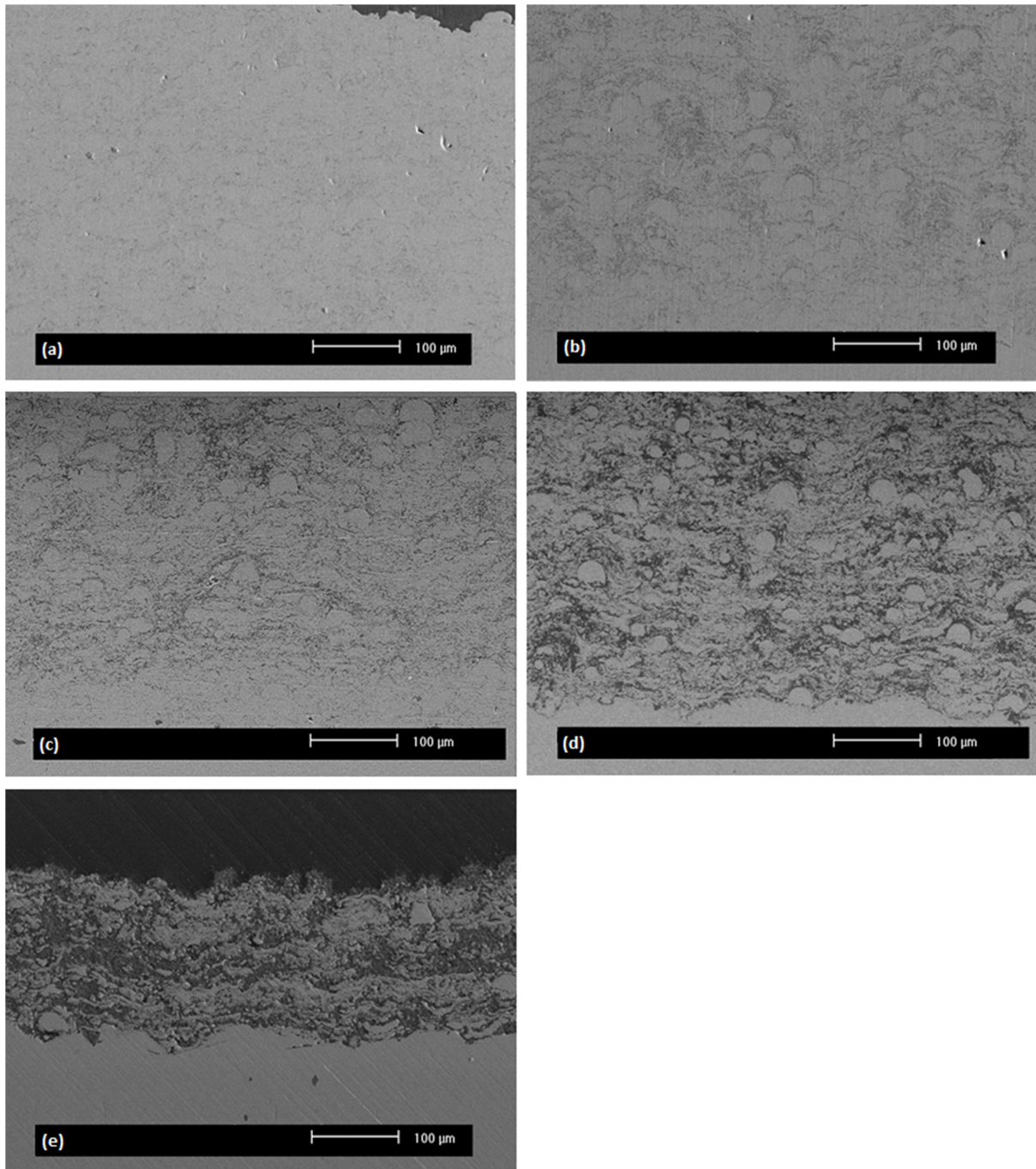


Figure 77 : Microstructure des revêtements de projection hybride ayant des teneurs en alumine de (a) 0%_m, (b) 6%_m, (c) 15%_m, (d) 30%_m, (e) 50%_m

De plus, il a été observé que l'élévation de la teneur en alumine favorise l'apparition des défauts « coniques » dans les dépôts. Cela se traduit par une augmentation de la rugosité des revêtements avec l'augmentation de la part de renfort (Figure 78 a). Néanmoins, pour une teneur très importante d'alumine (50%_m), la rugosité chute. Cette diminution peut être attribuée à la modification du mécanisme de construction du dépôt. En effet, pour des teneurs en renfort modérées, les particules d'alumine s'intercalent entre les lamelles de NiCrAlY qui reste l'élément principal, porteur de la construction du revêtement. Les inhomogénéités de répartition de

l'alumine sont alors à l'origine de la création des défauts transverses à l'interface et débouchants augmentant ainsi la rugosité de surface. Lorsque la part d'alumine devient plus importante que la part de NiCrAlY, la construction du dépôt repose de façon beaucoup plus importante sur la liaison alumine-alumine. La présence du NiCrAlY amène alors la formation d'une microstructure en feuillets, observable Figure 77 e, où les différents matériaux s'alternent. Cependant, nous avons montré que les paramètres de projection employés ne sont pas particulièrement adaptés au développement d'un dépôt basé sur l'alumine (cf chapitre 3 - § III.3.1), une cohésion limitée de ce type de dépôt est alors attendue.

La porosité ouverte des différents revêtements, évaluée par porosimètre au mercure, augmente avec l'ajout de particules de renfort (Figure 78 b). En accord avec les observations précédentes, l'augmentation de la part de renfort dans les revêtements favorise la création de défauts par accumulation d'alumine, et donc l'apparition d'imperfections dans la construction responsables de la porosité.

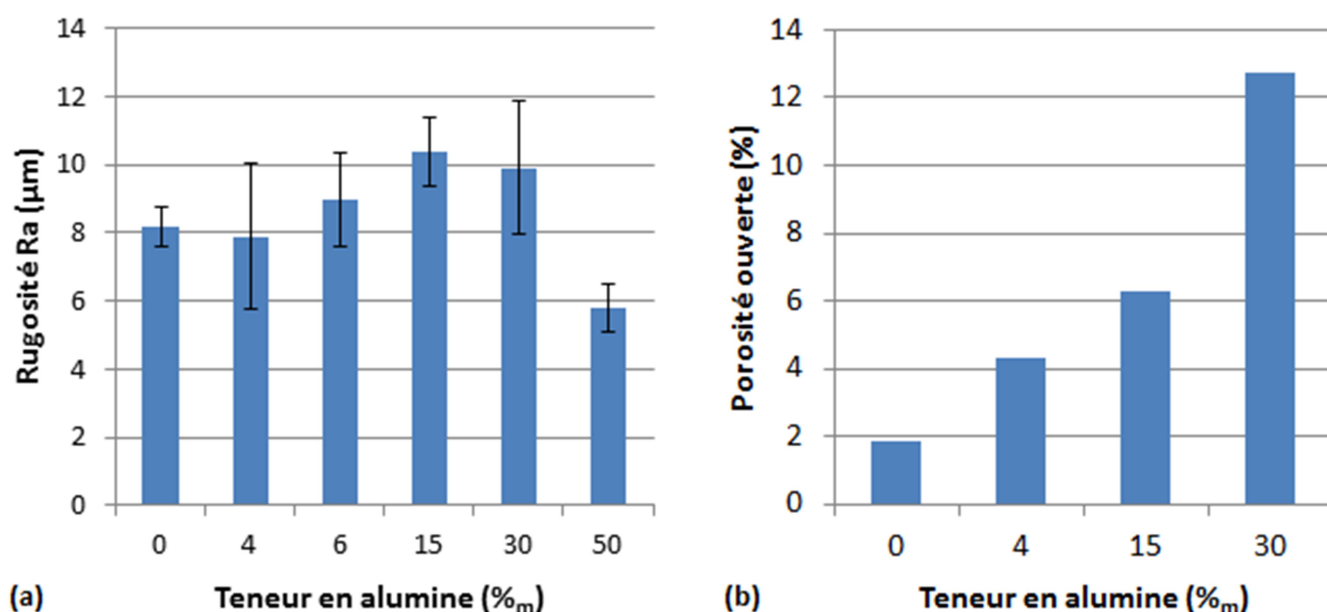


Figure 78 : Evolution (a) de la rugosité (b) et de la porosité ouverte des revêtements de projection hybride

Des analyses par diffraction X ont été menées sur les différents revêtements. Les diffractogrammes ont été normalisés afin d'être comparés. Comme déjà observé précédemment, l'alumine, initialement de phase α dans la poudre, apparaît sous sa forme γ dans les revêtements issus de la projection hybride en raison de la fusion et rapide solidification subie par les particules en projection. La présence croissante de l'alumine γ apparaît sur les diagrammes avec l'augmentation de la teneur en renfort dans le dépôt. La phase α reste absente traduisant une

alumine majoritairement fondue dans tous les cas. D'autre part, la présence de la phase β -NiAl, marquée dans le revêtement conventionnel de NiCrAlY, devient beaucoup moins intense dans les revêtements de projection hybride. Cette observation, déjà réalisée lors de la co-projection de la poudre métallique avec le solvant seul, a mis en avant l'implication du solvant de projection (cf chapitre 4 - § I.2.2).

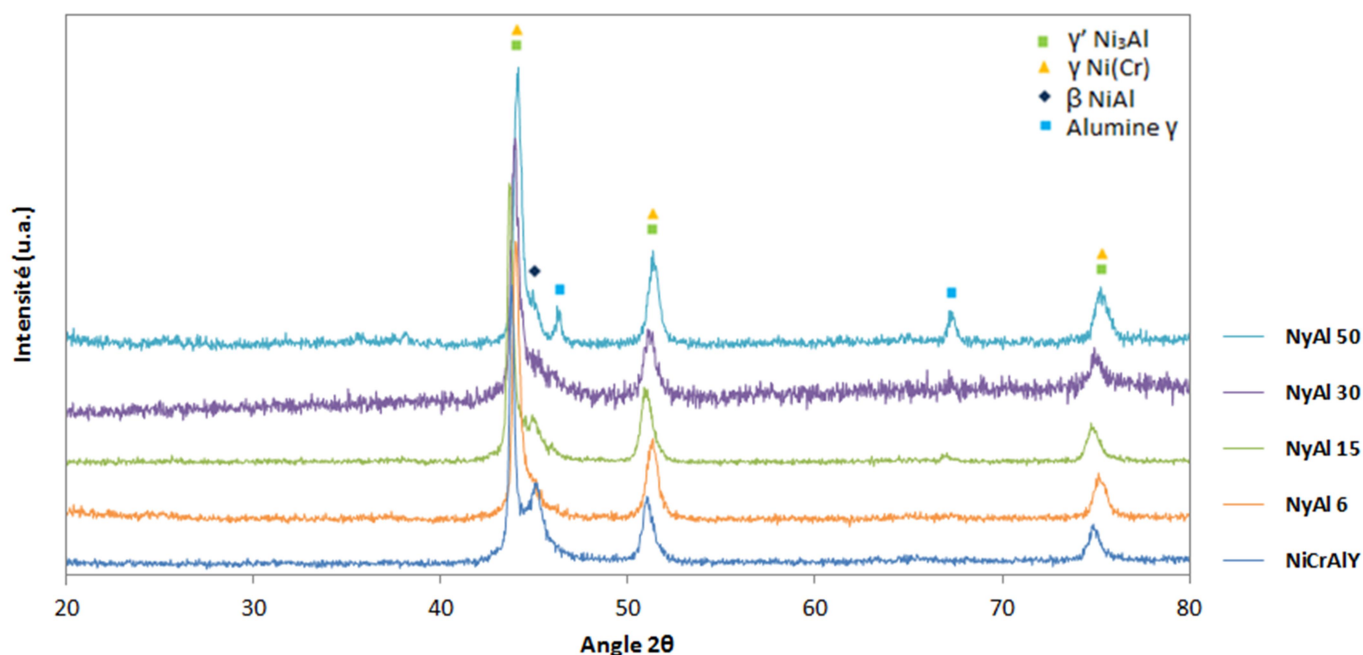


Figure 79 : Diffractogrammes des revêtements de projection hybride ayant des teneurs en alumine de (a) 0%_m, (b) 6%_m, (c) 15%_m, (d) 30%_m, (e) 50%_m

II.1.3. Évolution des propriétés mécaniques et tribologiques

La Figure 80 montre l'évolution de la dureté des dépôts co-projetés en fonction du pourcentage d'alumine présent. Pour des ratios inférieurs à 15%_m elle augmente légèrement, certainement en raison, d'une part, de la dureté élevée de la phase de renfort intégrée, et d'autre part, de l'oxydation du NiCrAlY probablement favorisée par la présence de l'éthanol en projection hybride. Cependant, l'évolution n'est pas très significative, probablement en raison de la cohésion quelque peu limitée des particules d'alumine avec les lamelles de NiCrAlY environnantes dénotée précédemment (cf chapitre 4 - § I.2.7). En effet, avec l'indentation, des fissurations peuvent apparaître aux jonctions interlamellaires, particulièrement dans les zones de défaut où la cohésion entre les lamelles de NiCrAlY et les particules d'Al₂O₃ est plus pauvre. Une plus forte augmentation de la teneur en alumine entraîne une chute de la dureté, probablement liée à la perte de cohésion locale du dépôt sous l'effet de la charge. Cette dernière met également en cause la faiblesse de la cohésion entre NiCrAlY et alumine dans ces

revêtements fortement chargés et, pour de fortes teneur, la construction plus faible du revêtement lorsqu'elle est majoritairement basée sur l'alumine.

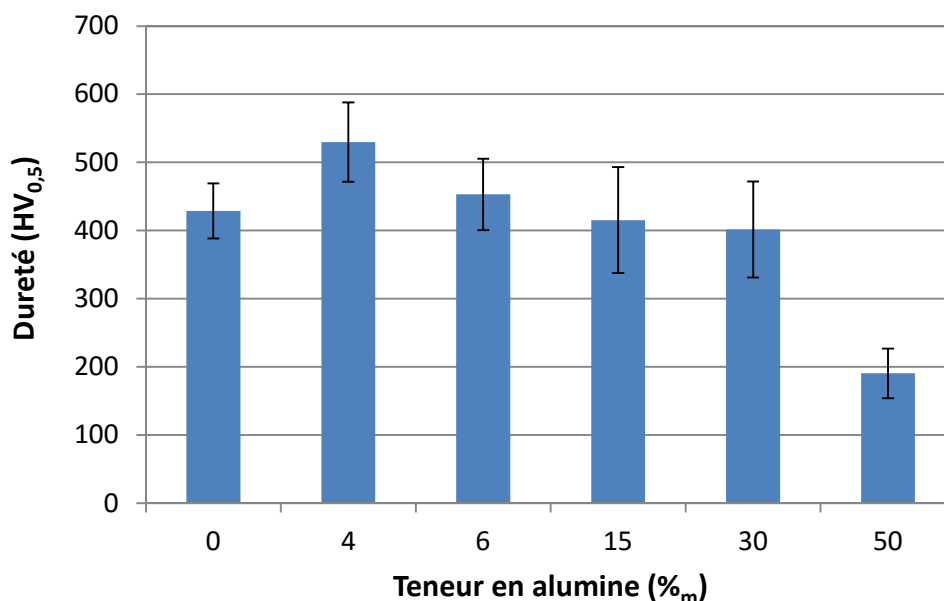


Figure 80 : Evolution de la dureté des revêtements hybrides en fonction de leur teneur en alumine

La Figure 81 et la Figure 82 présentent respectivement l'évolution de l'usure et du coefficient de frottement en fonction de la proportion de renfort. Plusieurs tendances se dégagent.

Une diminution significative de l'usure peut être observée avec l'ajout d'alumine jusqu'à 6%_m où le taux d'usure a chuté de plus d'un ordre de grandeur. Cette nette diminution est clairement illustrée par le profil des sillons observés suite aux tests tribologiques (Figure 81 b) dont la profondeur a très nettement diminué. Avec une nouvelle augmentation de la teneur en alumine, le taux d'usure diminue moins substantiellement et tend vers un plateau. Cependant, au-delà d'un seuil supérieur à 30%_m, les revêtements vont manquer de cohésion et ne seront plus aptes à résister à une contrainte mécanique. C'est le cas des échantillons présentant une teneur en renfort de 50%_m.

En ce qui concerne le coefficient de frottement, ce dernier semble peu affecté par l'ajout d'alumine pour des teneurs allant au moins jusqu'à 15%_m. Il reste relativement constant et de l'ordre de 0,65. Cependant, le coefficient de frottement peut subir une forte augmentation avec une élévation trop importante du ratio d'Al₂O₃. Cet accroissement du frottement, également associé à une légère augmentation du taux d'usure, est certainement lié à une moins bonne cohésion du revêtement, entraînant des mécanismes d'endommagement (délamination, arrachement...) plus importants qui accidentent le sillon.

Les mécanismes d'usure, déjà abordés de manière succincte (cf chapitre 4 - § I.2.7) dans la partie précédente, seront développés pour différentes conditions de température (ambiante, 400°C et 700°C) avec différentes teneurs en renfort dans le chapitre suivant.

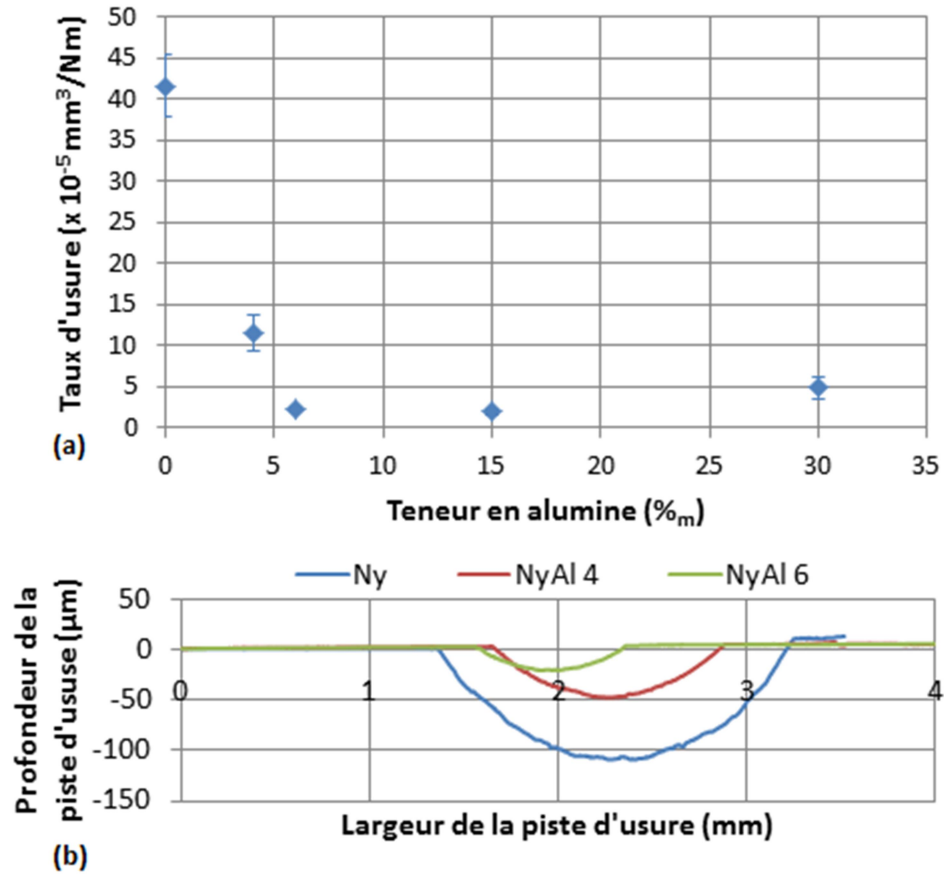


Figure 81 : (a) Evolution du taux d'usure et (b) allure du profil des sillons des revêtements hybrides en fonction du ratio d'alumine

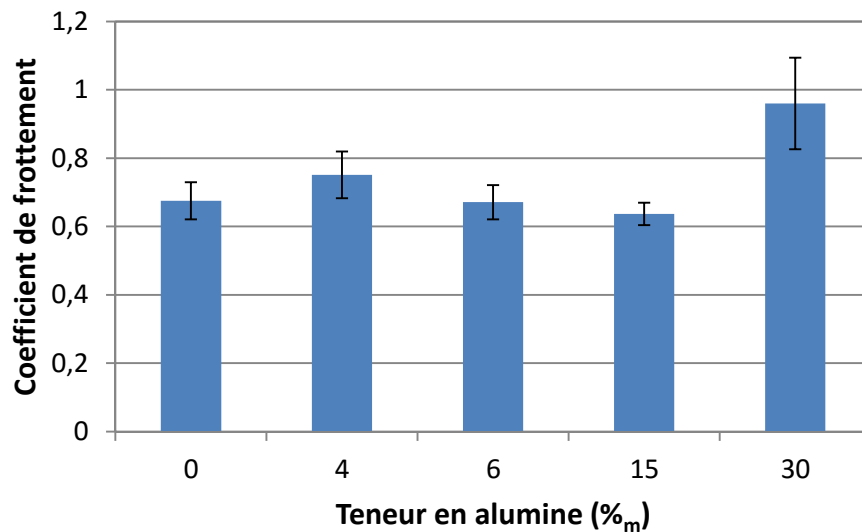


Figure 82 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements hybrides en fonction du ratio d'alumine

II.1.4. Conclusion

Les particules de renforts doivent être en quantité suffisante pour permettre l'amélioration de la résistance du revêtement sans toutefois être en excès au risque de le fragiliser. Afin de faire varier cette quantité de renfort dans les dépôts issus de la co-projection hybride, la charge de la suspension en alumine nanométrique et le débit de poudre micrométrique d'alliage métallique ont été conjointement modifiés pour obtenir différents teneurs.

Les revêtements obtenus conservent une bonne construction et cohésion globale, cependant l'augmentation de la part d'alumine favorise l'apparition des défauts dans les dépôts. Cette dernière est alors corrélée à une augmentation de la rugosité et de la porosité des revêtements.

Par ailleurs, l'ajout d'alumine permet une diminution significative de l'usure de plus d'un ordre de grandeur pour un apport d'au moins 6%_m en renfort. Cette diminution atteint alors un plateau, l'augmentation du ratio d'alumine n'apportant pas plus d'amélioration allant même jusqu'à une dégradation pour de trop fortes teneurs. En effet, la faible cohésion entre particules d'alumine entraîne une perte de résistance.

II.2. Amélioration de l'homogénéité des dépôts

Lors de la réalisation des revêtements par co-projection de poudres et de suspension, l'apparition de défauts de construction dans la microstructure a été observée. Ces défauts peuvent être à l'origine de faiblesses dans les dépôts (perte de cohésion locale, porosité accrue ...) susceptibles d'affecter les propriétés tribologiques des composites. L'homogénéité de la microstructure a donc été recherchée.

L'étude a alors porté sur l'impact du système de refroidissement sur la construction des revêtements. Des dépôts contenant 15%_m d'alumine ont été choisis afin de mettre en avant l'apparition des défauts « cheminés », dont la présence est favorisée par une teneur en alumine élevée. Les paramètres de projection définis Tableau 30 ont donc été employés pour réaliser les composites de l'étude en employant un débit de poudre de 10 g/min et une charge d'alumine en suspension de 20%_m.

Dans les conditions de projection par voie hybride, un refroidissement par un jet d'air comprimé arrière est déjà mis en place afin de limiter la température atteinte par les échantillons au cours de la projection. En effet, son augmentation significative lors de l'ajout de

l'éthanol en co-projection a déjà été mise en avant précédemment (cf chapitre 4 - § I.2). Les revêtements obtenus dans ces conditions révèlent cependant très clairement un nombre important de défauts dans leur microstructure (Figure 83).

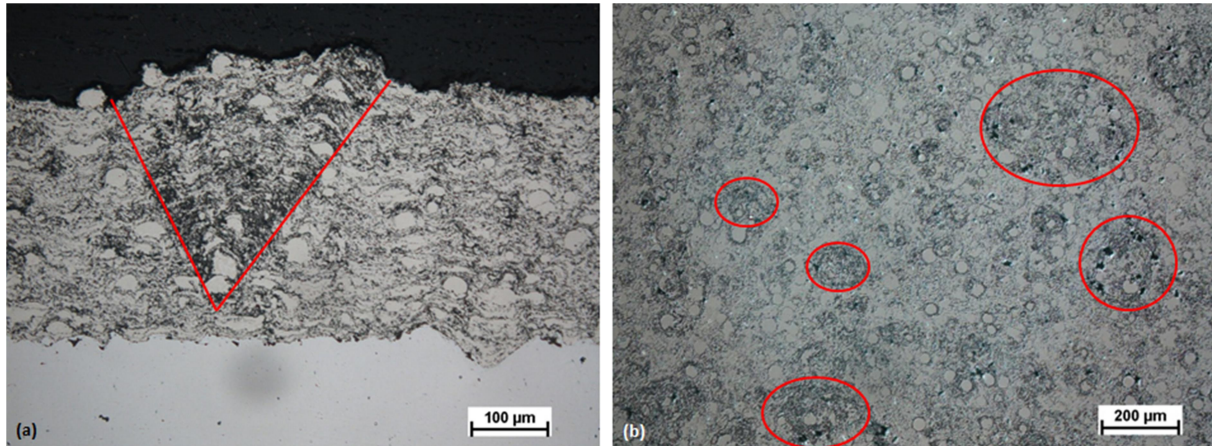


Figure 83 : Mise en évidence des défauts microstructuraux observés dans les dépôts de projection hybride ;
Observation en microscopie optique (a) sur coupe, (b) sur surface polie

Des air-jets ont alors été placés sur la torche afin d'assurer un refroidissement supplémentaire du porte substrat par l'avant (cf chapitre 2 - § II.1.3 - Figure 23). Ces air-jets projettent de l'air comprimé via deux buses de 3 mm de diamètre sous une pression de 5 bars et peuvent être orientés sur les substrats selon un angle choisi définissant une distance (notée x) entre les points d'impact avec le porte substrat (Figure 84).

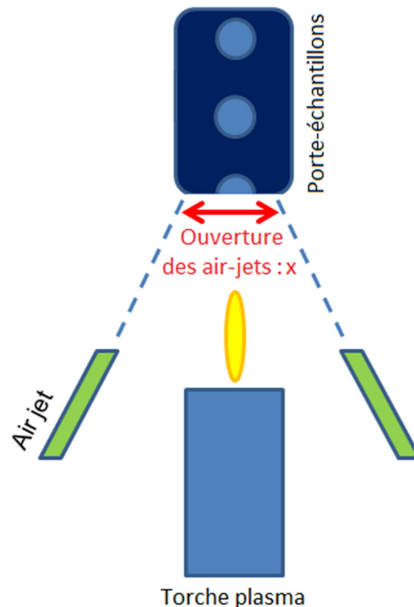


Figure 84 : Représentation schématique du positionnement des air-jets

II.2.1. Évolution de la microstructure

Dans un premier temps les air-jets ont été croisés sur l'échantillon ($x = 0$ mm). L'observation par microscopie du revêtement a révélé une très nette amélioration de la microstructure globale. Elle se traduit par une claire diminution de l'apparition de « disques » à la surface des échantillons polis correspondant à la coupe des « cônes » observés Figure 83. Ici, les défauts semblent avoir quasiment disparu (Figure 85). La disparition des « cheminées » entraîne alors une amélioration certaine de l'état de surface post-projection constaté par une diminution de la rugosité (R_a) passant de $10,4\text{ }\mu\text{m}$ à seulement $5,7\text{ }\mu\text{m}$ lors de l'ajout des air-jets.

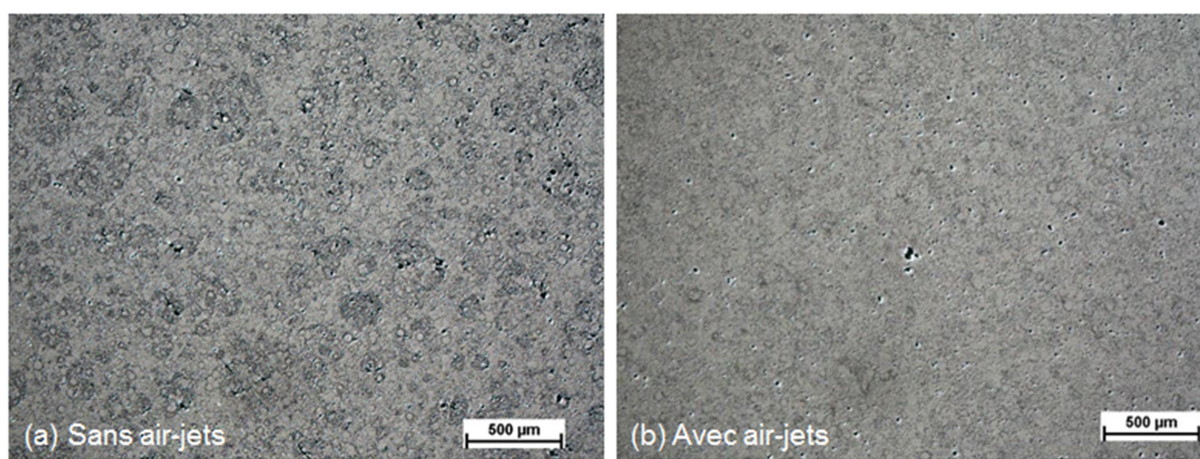


Figure 85 : Microstructure des revêtements obtenus (a) sans, (b) avec air-jets croisés sur l'échantillon

Cependant, une nette diminution de la teneur en alumine présente dans les revêtements est également notée, chutant d'environ $15\%_m$ à $8\%_m$ avec l'ajout des air-jets. La disparition des défauts pourrait alors être simplement liée à la diminution de la teneur en alumine. La microstructure obtenue avec utilisation des air-jets contenant $8\%_m$ de renfort a alors été comparée à la microstructure d'un revêtement obtenu sans air-jets et dont la teneur en alumine est inférieure ($6\%_m$). Les défauts réapparaissent clairement lorsque les air-jets sont absents (Figure 86). L'amélioration n'est donc pas liée à la perte d'alumine dans le revêtement mais bien à l'intervention des air-jets.

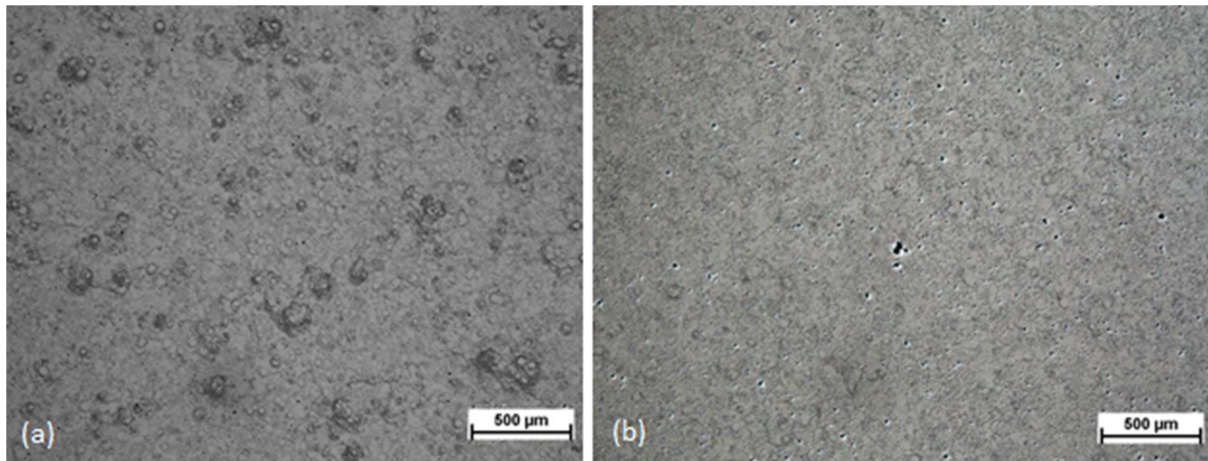


Figure 86 : Microstructures de revêtements hybrides (a) réalisés sans air-jets et contenant 6%_m d'alumine, (b) réalisés avec air-jets et contenant 8%_m d'alumine

Cette amélioration peut alors être associée à plusieurs facteurs : une diminution de la température par l'ajout d'un refroidissement et/ou l'interaction du jet de particules projetées avec le balayage d'air.

Afin de découpler ces deux interventions, l'évolution de la microstructure des revêtements hybrides a été observée en fonction de l'orientation des air-jets. L'espace entre les points d'impact des jets d'air comprimé avec le substrat a été fixé successivement à $x = 0, 20, 40$ et 80 mm. Ainsi, l'interaction du jet de particules avec les jets d'air comprimés varie tandis qu'on conserve un refroidissement global du porte substrat. En effet, la température maximale atteinte en cours de projection varie au maximum entre 200 et 300°C lors de l'utilisation des air-jets tandis qu'elle atteint des températures de l'ordre de 450 à 500°C sans leur emploi.

Comme attendu, l'état de surface des dépôts est fortement relié à la quantité de défauts présents ; la Figure 87 représente l'évolution de la rugosité en fonction de l'écartement des air-jets et à chaque position est associée une observation par microscopie optique de la surface polie révélatrice de l'évolution de la microstructure.

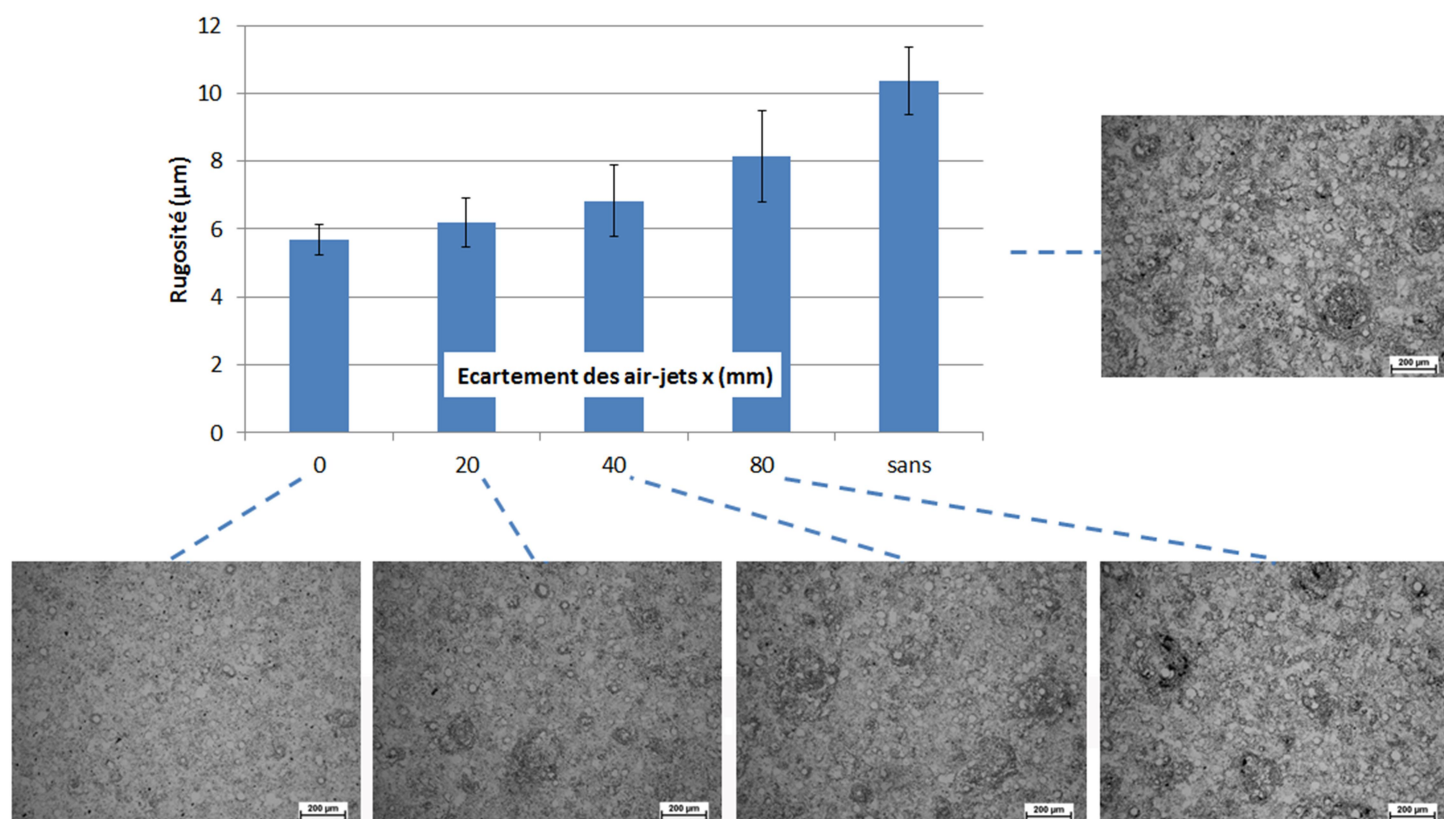


Figure 87 : Evolution de la microstructure et de la rugosité du revêtement en fonction de l'orientation des air-jets

Sans air-jets, la microstructure est particulièrement riche en défauts qui apparaissent nombreux et relativement grands. La rugosité est alors élevée et de l'ordre de $10,4 \mu\text{m}$. L'ajout des air-jets croisés sur la zone d'impact du jet de particules avec l'échantillon amène une microstructure presque exempte des accumulations d'alumine. Ici la rugosité a fortement diminué, traduisant une meilleure construction du dépôt alors que l'interaction du jet de particules avec les jets d'air comprimé est maximale. L'écartement des air-jets entraîne une réapparition progressive des défauts colonnaires sur les micrographies, qui s'accompagne de l'augmentation progressive de la rugosité de surface. Ainsi, plus les jets d'air comprimés s'écartent de la trajectoire et du point d'impact des particules, plus l'état de surface se dégrade en raison de la réapparition des défauts.

L'amélioration de la microstructure, corrélée à la diminution de rugosité, provient donc certainement de l'interaction du jet de particules impactantes avec les jets d'air comprimés balayant la surface. Cette hypothèse rejoint le postulat d'une sensibilité des particules nanométriques aux différents flux intervenant pendant la projection déjà évoquée précédemment. Sans l'intervention des air-jets, les fines particules d'alumine accompagneraient la déflexion de l'écoulement du plasma à l'approche de la surface du substrat. Les particules ainsi déviées peuvent alors trouver une accroche préférentielle sur des éléments saillants et

entraîner l'apparition des défauts. L'ajout des air-jets, centrés sur la zone d'impact, pourrait alors redresser la trajectoire des particules nanométriques en leur restituant une composante normale à la surface d'impact. L'accroche des nanoparticules se ferait alors de manière plus uniforme, évitant ainsi l'apparition de zone d'accumulation de l'alumine. On pourrait également supposer que les particules présentant une accroche trop faible sont soufflées de la surface de dépôt par le balayage d'air, contribuant ainsi à l'amélioration de la microstructure, et concordant avec la diminution de la teneur en alumine observée avec l'ajout des air-jets.

Une étude complémentaire, par ombroscopie et PIV (Particle Imaging Velocimetry) par exemple, serait nécessaire afin de caractériser plus précisément la trajectoire et la distribution de vitesse des particules sous l'influence des air-jets pour conclure plus précisément.

Notons que l'analyse comparative par diffraction de rayons X des revêtements obtenus avec et sans air-jets n'a rien révélé de notable concernant leur influence sur la composition des revêtements.

II.2.2. Évolution du comportement mécanique et tribologique

Sur la Figure 88, l'évolution de la dureté des revêtements montre finalement une faible variation liée à la quantité d'alumine ajoutée mais une nette distinction apparaît entre les dépôts réalisés avec et sans air-jets. En effet, avec l'ajout des air-jets, la dureté diminue alors qu'une amélioration pourrait être attendue avec l'homogénéisation de la microstructure qui réduit le nombre de zones de fragilité liées aux défauts. Il peut alors être supposé que l'apport d'un refroidissement supplémentaire global de la surface des échantillons, fourni par les air-jets, limite l'oxydation subie par le NiCrAlY entre deux passes de projection diminuant ainsi la dureté globale des revêtements.

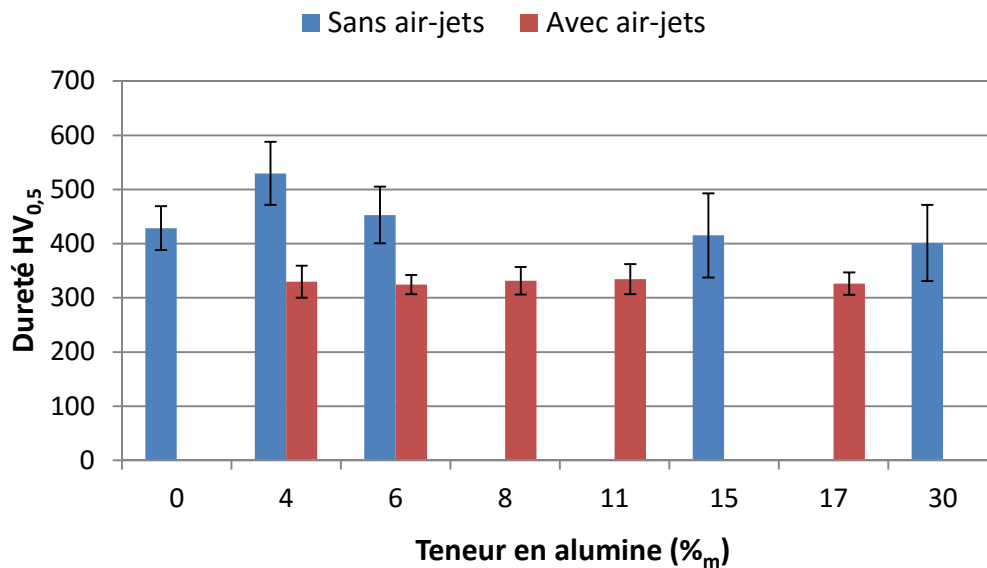


Figure 88 : Evolution de la dureté des revêtements réalisés avec et sans air-jets pour différentes teneurs en alumine

La Figure 89 et la Figure 90 illustrent respectivement l'évolution du taux d'usure et du coefficient de frottement avec la teneur en alumine pour des revêtements réalisés avec et sans air-jets afin d'évaluer l'impact de l'homogénéisation de la microstructure sur le comportement tribologique.

On note tout d'abord la diminution significative du taux d'usure des revêtements avec l'ajout d'alumine est bien observée dans les deux cas. Cependant, il semble que cette décroissance soit légèrement moins rapide lors de l'utilisation des air-jets. En effet, la diminution du taux d'usure atteint un plateau pour environ 6%_m de renfort obtenus sans air-jets alors que cette stabilisation ne semble atteinte qu'au-delà de 10%_m avec.

D'un autre côté, quelles que soient les conditions de réalisation, le coefficient de frottement ne semble pas présenter de réelle évolution à l'exception d'une valeur particulièrement élevée observée pour le revêtement homogène ayant une teneur en renfort de 4%_m. Cette dernière est probablement liée à des forces de frottement accentuées par l'endommagement du sillon associé à une usure plus sévère.

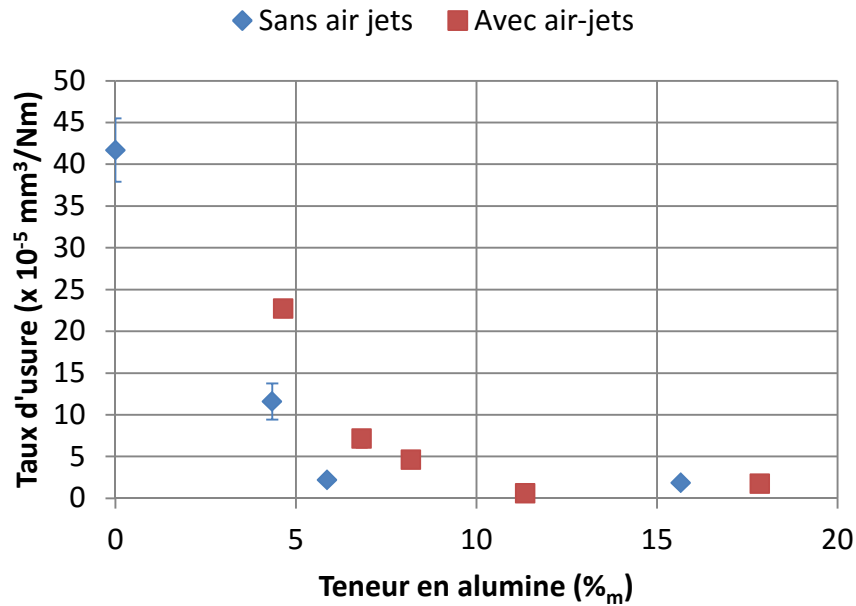


Figure 89 : Evolution de l'usure des revêtements réalisés avec et sans air-jets pour différentes teneurs en alumine

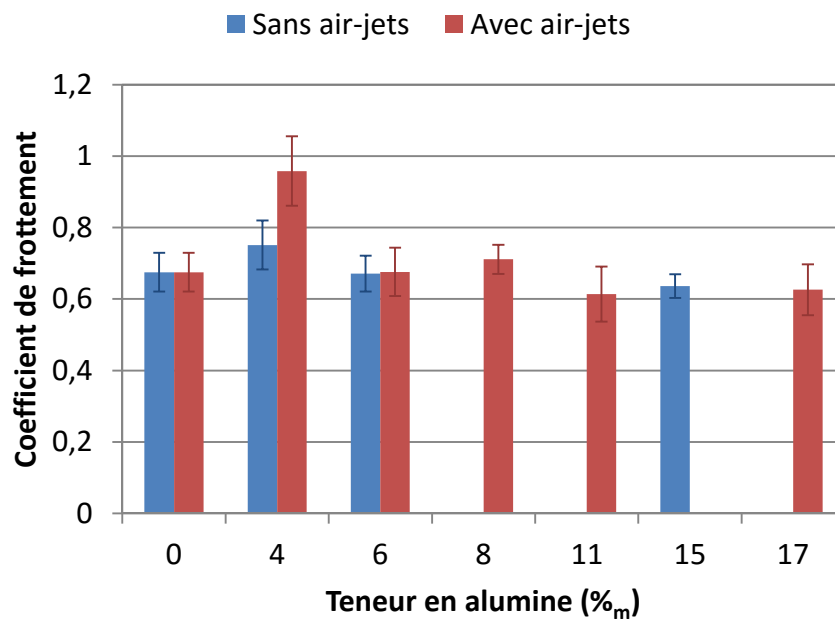


Figure 90 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements réalisés avec et sans air-jets pour différentes teneurs en alumine

L'étude des mécanismes d'usure a révélé l'importance de l'implication du troisième corps sur le comportement tribologique (cf chapitre 4 - § I.1.6 et I.2.7). Nous venons de voir que l'emploi des air-jets favorise l'homogénéisation des dépôts, diminuant ainsi la quantité de défauts microstructuraux. Cependant, ces défauts, liés à une accumulation localisée d'alumine, peuvent avoir une implication dans la formation plus ou moins rapide du troisième corps ; en

créant des zones moins cohésives, la libération des particules dures d'alumine pourrait être favorisée. Une fois libérées ces dernières seraient alors plus efficaces pour freiner le développement de l'usure rendant les revêtements les moins homogènes plus efficaces.

II.2.3. Conclusion

Suite à l'observation de défauts de construction dans la microstructure des revêtements composites obtenus par projection hybride, l'emploi d'air-jets avant a été ajouté au procédé. Ces derniers permettent une nette amélioration de la microstructure par la disparition quasi-totale des zones d'accumulation de l'alumine lorsqu'ils sont orientés sur la zone d'impact des particules avec le substrat. Il y a alors une interaction importante entre les flux d'air comprimé et les particules impactantes amenant à la disparition des défauts de construction. Cependant, ils impactent également sur le taux d'incorporation de l'alumine dans le dépôt qui diminue significativement avec l'ajout des air-jets. De plus, l'analyse comparée des propriétés tribologiques des deux types de revêtement a montré que la présence d'inhomogénéités pouvait s'avérer un atout dans la résistance des revêtements à l'usure en favorisant la libération de l'alumine dans le troisième corps.

II.3. Impact des conditions de projection : aspects lamellaire/particulaire

Jusqu'ici, la réalisation des revêtements s'est focalisée sur l'utilisation des paramètres de projection dégagés lors de l'étude de la réalisation de la matrice. Cependant, il est possible d'adapter ces paramètres de projection afin d'accorder un meilleur traitement aux particules nanométriques. Une première approche a été proposée à travers l'analyse du comportement de la suspension seule (cf chapitre 3 - § III.3) où deux aspects des particules de renfort ont été mis en évidence : lamellaire ou particulaire. La forme particulaire, sphérique, des particules d'alumine est celle que l'on a pu retrouver jusque-là dans les revêtements, les « conditions de projection particulaire » ayant été privilégiées pour l'étude. Dans ce paragraphe, l'aspect lamellaire est maintenant recherché.

La Figure 91 rappelle les différents aspects des nanoparticules observés antérieurement (cf chapitre 3 - § III.3, étude du comportement de la suspension seule en projection), selon les conditions de projection privilégiées. En condition de projection « particulaire », l'alumine se présente sous la forme de billes, tandis que les conditions de projection « lamellaire » favorisent l'étalement des particules amenant au développement d'une microstructure beaucoup plus dense où les particules sont majoritairement étalées.

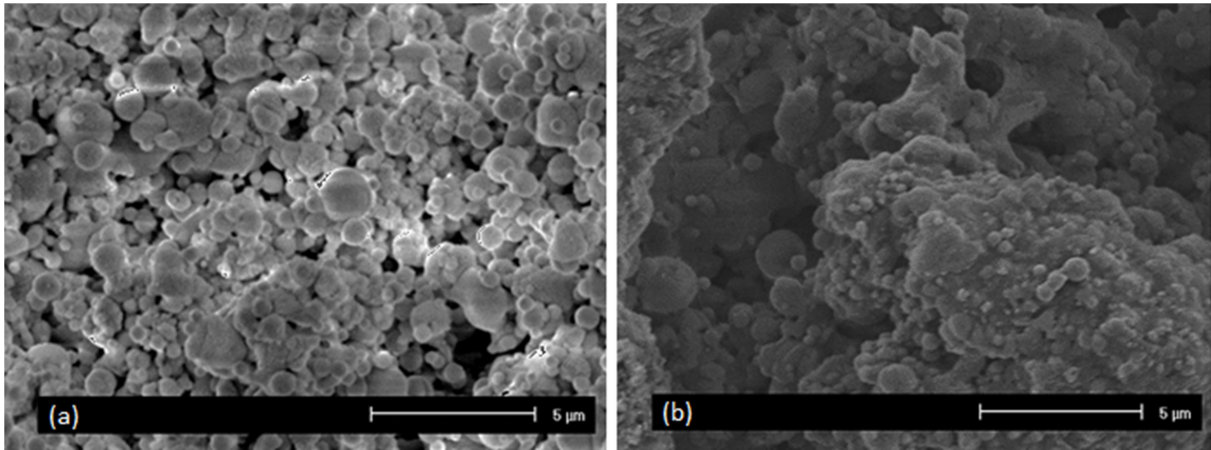


Figure 91 : Surface des revêtements obtenus par projection de la suspension seule (a) en condition « particulaire », (b) en condition « lamellaire »

II.3.1. Conditions de projection

Les paramètres de projection initiaux ont été adaptés pour obtenir un meilleur traitement de la suspension. La distance de tir a ainsi été réduite à 70 mm, plus adaptée à la projection des suspensions et pour laquelle la construction de la matrice ne sera néanmoins pas trop affectée (cf chapitre 3 - § III.2.1). Une pression d'injection de la suspension de 13 bars est employée pour permettre sa pénétration jusqu'au cœur du plasma où les particules devraient bénéficier d'un meilleur traitement thermique. Les particules nanométriques peuvent alors s'étaler à l'impact sur le substrat donnant l'aspect lamellaire. Le Tableau 32 récapitule les paramètres de projection employés pour réaliser les revêtements hybrides dans ces conditions.

Une barrière de refroidissement arrière est actionnée en cours de projection pour stabiliser la température du substrat en deçà de 500°C. Les air-jets avant peuvent également être ajoutés afin d'homogénéiser la microstructure.

Tableau 32 : Paramètres de projection hybride favorisant un aspect lamellaire des nanoparticules
[condition L]

PROJECTION	diamètre de tuyère [mm]	6,5
	intensité de courant [A]	450
	tension [V]	103,4
	débit volumique d'argon [L.min ⁻¹]	70
	débit volumique d'hélium [L.min ⁻¹]	0
	enthalpie massique du plasma [MJ.kg ⁻¹]	12,8
	distance de projection [mm]	70
	température de préchauffage [°C]	200-250
	nombre de cycles de préchauffage	20
CINÉMATIQUE	vitesse relative torche-substrat [m.s ⁻¹]	1
	pas de recouvrement [mm.passe ⁻¹]	10
	nombre de cycles de projection	67
INJECTION	diamètre de l'injecteur de poudre [mm]	1,8
	position d'injection des poudres	4
	débit de poudre [g.min ⁻¹]	10 - 40
	débit de gaz porteur [L.min ⁻¹]	7
	diamètre de l'injecteur de suspension [μm]	150
	position d'injection des suspensions	1
	pression d'injection [MPa]	1,3
	charge de la suspension [% _m]	10 - 20
	débit de suspension [mL.min ⁻¹]	40

La modification de l'accroche des particules nanométriques, favorisée par les paramètres sélectionnés, entraîne une augmentation de la quantité d'alumine intégrée au revêtement. De fortes teneurs en renfort sont ainsi plus aisées à obtenir. Les proportions finales d'alumine contenue dans les revêtements, estimées par fluorescence X, sont données Tableau 33.

Tableau 33 : Teneur en alumine des principaux dépôts de projection hybride obtenus en condition L

Descriptif	% _m d'alumine mesuré par Fluo x	Charge de la suspension d'alumine (% _m)	Débit de poudre de NiCrAlY (g/min)
NiCrAlY	0	-	20
NiCrAlY-Al ₂ O ₃ 6	6,4	10	40
NiCrAlY-Al ₂ O ₃ 10	10,4	10	20
NiCrAlY-Al ₂ O ₃ 19	19,9	20	20
NiCrAlY-Al ₂ O ₃ 33	33,1	20	10

II.3.2. Évolution de la microstructure

La Figure 92 montre les microstructures comparées d'un revêtement réalisé en « conditions particulières » ayant une teneur finale de 6%_m en alumine, avec celle d'un revêtement réalisé en « conditions lamellaires » avec une teneur en renfort proche de 10%_m. A faibles grossissements la microstructure globale semble quasi identique. On retrouve une microstructure dense, relativement homogène où l'alumine nanométrique est dispersée entre

les lamelles de NiCrAlY. Ainsi, l'utilisation d'une distance de projection plus réduite ne semble pas engendrer de dégradations notables du revêtement ; en effet, des fissurations auraient par exemple pu apparaître en raison des contraintes thermiques plus importantes subies par le dépôt. Les contraintes résiduelles sont cependant certainement plus importantes dans ce deuxième type de revêtement.

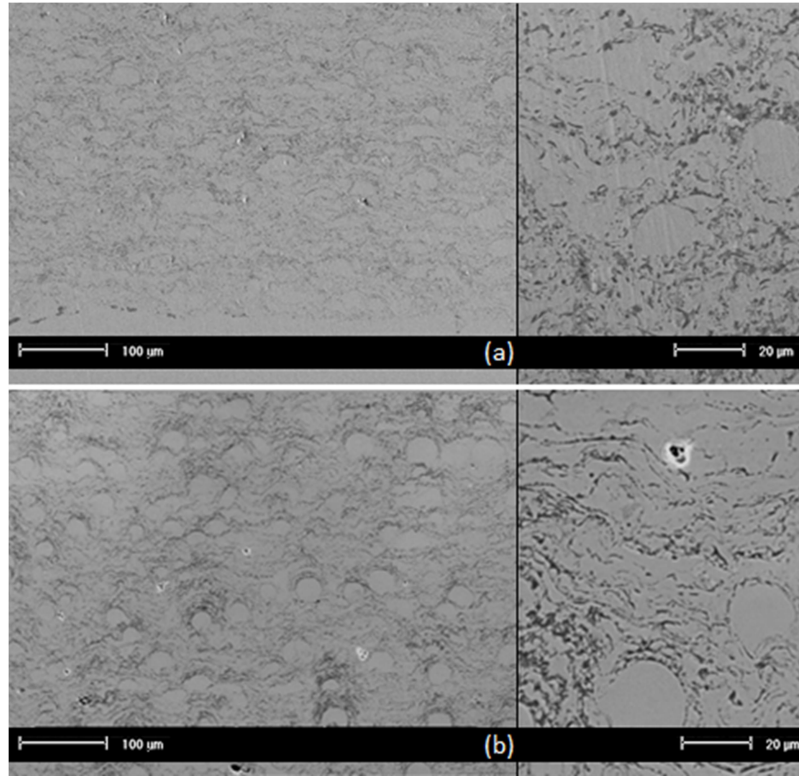


Figure 92 : Microstructures comparées à différents grossissements de revêtements composites hybrides obtenus en conditions de projection (a) particulaire avec une teneur de 6%_m en renfort, (b) lamellaire avec une teneur de 10%_m en renfort

Par ailleurs, les défauts coniques observés en conditions de projection « particulaire » se retrouvent également avec l'utilisation des conditions « lamellaires » testées ici en l'absence d'air-jets (Figure 93 b et c). Cela se retrouve de nouveau à travers l'évolution de la rugosité qui augmente avec la teneur en alumine et de manière semblable à celle observée pour les revêtements de type « particulaire » (Figure 93 a). L'ajout des air-jets permet ici aussi de réduire de manière significative la part de défauts dans les revêtements (Figure 93 d et e). Cependant, quelques accumulations d'alumine restent présentes engendrant une diminution de la rugosité moins significative que dans le cas des revêtements particuliers (Figure 93 d).

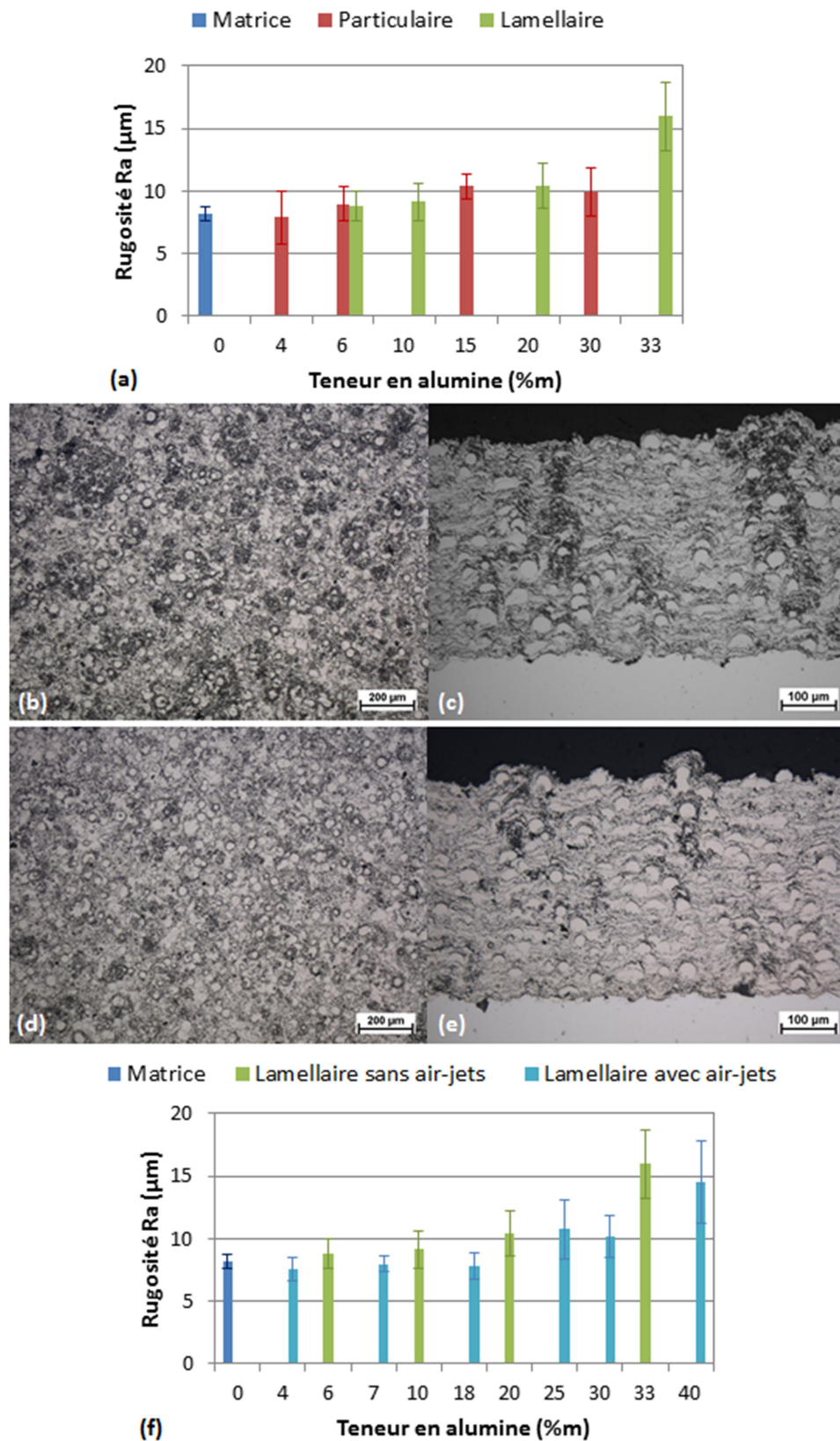


Figure 93 : Evolution de la rugosité en fonction de la teneur en alumine des revêtements hybrides obtenus (a) en conditions L et P sans air-jets, (f) en conditions L avec et sans air-jets et observations, respectivement de surface et en coupe, de revêtement présentant environ 20%_m de renfort obtenus en condition L (b)(c) sans air-jets, (d)(e) avec air-jets

Malgré les faibles variations observées au niveau de la microstructure globale, l'alumine se présente bien sous deux formes distinctes dans les revêtements (Figure 91) mais le changement de conditions de projection n'affecte que peu la construction du revêtement. L'aspect des nanoparticules se perd dans la construction micrométrique induite par la matrice.

La Figure 94 montre l'évolution de la porosité ouverte des deux types de revêtements en fonction de la teneur en alumine. Pour de faibles quantités de renfort, la porosité ouverte est sensiblement du même ordre de grandeur. Avec l'augmentation de la charge, la porosité globale des dépôts augmente, certainement en raison de la moins bonne cohésion des particules d'alumine entre elles et avec la matrice environnante. De plus, les conditions de projection « particulaire » semblent favoriser le développement de la porosité qui croît moins rapidement en condition « lamellaire ». En effet, dans ce dernier cas les particules d'alumine sont beaucoup plus cohésives en raison de leur étalement, la part de porosité sera donc moins importante.

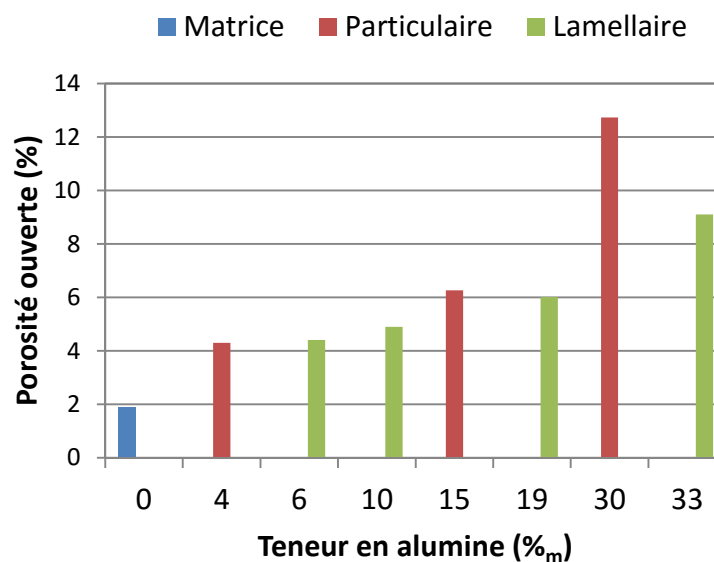


Figure 94 : Evolution de la porosité ouverte en fonction de la teneur en alumine pour différentes conditions de dépôt

II.3.3. Évolution du comportement mécanique et tribologique

Sur la Figure 95, l'évolution de la dureté ne varie pas de façon significative selon les conditions de projection employées. Cette dernière reste de l'ordre de grandeur de celle de la matrice ; le renfort d'alumine ne transparait pas certainement en raison de la cohésion toujours limitée entre les particules nanométriques et la matrice environnante. L'intégration de l'alumine au dépôt sous forme lamellaire n'améliorerait donc pas ce paramètre.

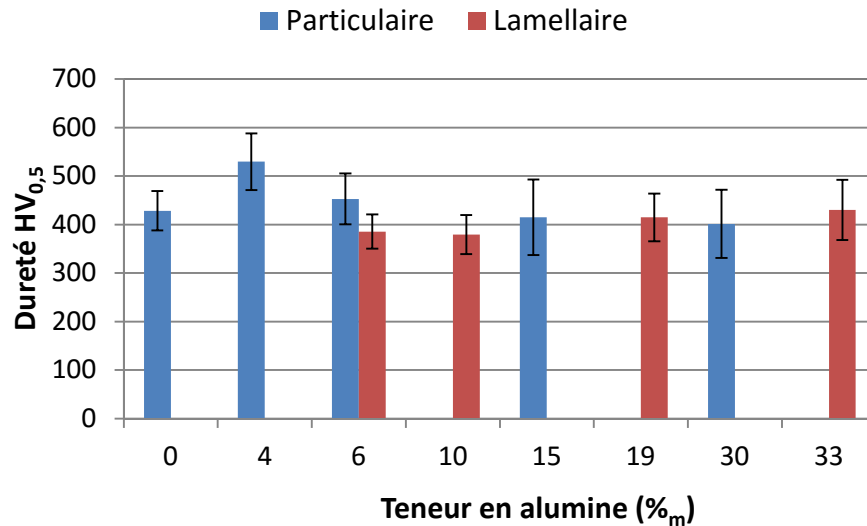


Figure 95 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en alumine pour différentes conditions de dépôt

Les Figure 96 et Figure 97 illustrent respectivement l'évolution du taux d'usure et du coefficient de frottement des revêtements en fonction de la teneur en renfort et pour les deux conditions de projection comparées.

La diminution significative du taux d'usure persiste avec l'augmentation de la teneur en alumine et conserve la même allure quelles que soit les conditions de projection employées. Cependant, pour de fortes teneurs en ajout ($> 30\%_m$), les conditions de projection « lamellaire » semblent favoriser la stabilisation de cette usure à un niveau faible. De la même façon, le coefficient de frottement conserve une valeur relativement stable quel que soit le mode de projection et présente une meilleure stabilité pour de fortes teneurs en alumine dans le cas de la projection « lamellaire ».

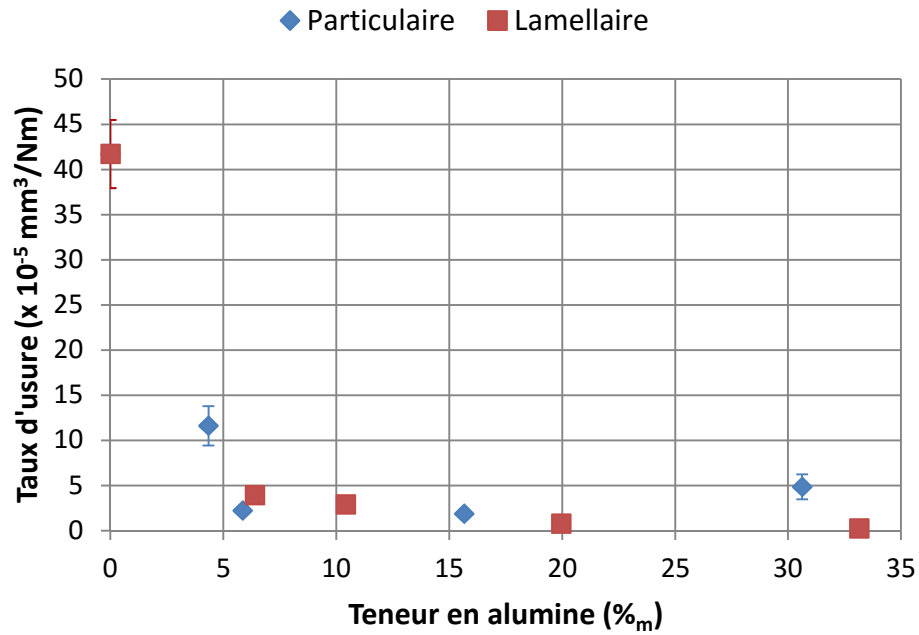


Figure 96 : Evolution du taux d'usure en fonction de la teneur en alumine pour différentes conditions de dépôt

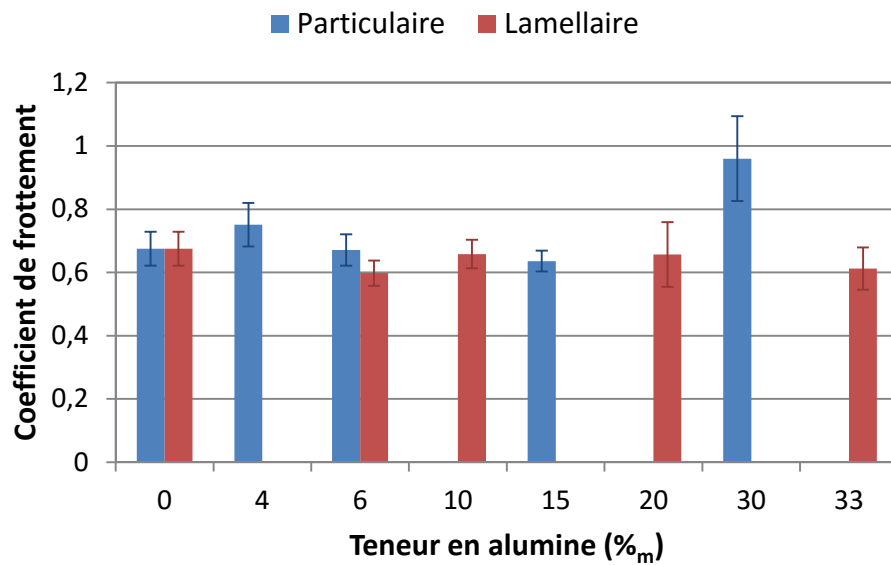


Figure 97 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la teneur en alumine pour différentes conditions de dépôt

Quel que soit le mode de projection employé, les mécanismes d'usure restent semblables, n'entraînant pas de variations significatives dans le comportement tribologique des dépôts. Cependant, pour de fortes teneurs en renfort, les conditions de projection « lamellaire » permettent un maintien des bonnes caractéristiques tribologiques, acquises avec de plus faibles teneurs en alumine, alors qu'elles se perdent plus rapidement pour les revêtements réalisés en condition « particulaire ». Cette amélioration est probablement liée à une meilleure cohésion des

particules d'alumine entre-elles lorsqu'elles présentent un meilleur étalement, attribuant ainsi une meilleure résistance aux dépôts dans lesquels les particules de renfort sont particulièrement présentes et majoritairement lamellaires.

II.3.4. Conclusion

Dans cette partie, les paramètres de projection hybrides ont été adaptés pour obtenir un meilleur traitement de la suspension de particules nanométriques. Ces dernières prennent cette fois-ci un aspect lamellaire grâce au bon état de fusion atteint pendant la projection et à une distance de tir réduite permettant leur étalement à l'impact. Ces conditions de projection plus favorables permettent d'atteindre plus aisément des teneurs importantes de renfort dans les revêtements hybrides.

Les revêtements obtenus présentent une microstructure globale semblable à celle des dépôts obtenus en condition de projection « particulière » où les nanoparticules s'intercalent entre les lamelles de NiCrAlY. On retrouve alors également la formation de défauts de construction « coniques » dont la présence peut être réduite de façon significative par l'utilisation des air-jets. Par ailleurs, la porosité des dépôts à renfort lamellaire est amoindrie, notamment pour de fortes teneurs, en raison de la meilleure cohésion des particules d'alumine entre elles dans la construction.

Cette dernière permet également le maintien des qualités tribologiques pour des quantités de renfort plus importantes. En effet, le comportement à l'usure et en frottement des revêtements reste semblable quelles que soient les conditions de projection. Cependant, l'aspect particulier des nanoparticules peut faciliter la perte de cohésion du revêtement principalement lorsque les quantités de renfort sont importantes, la tenue du dépôt reposant alors plus fortement sur la cohésion des particules d'alumine entre-elles.

II.4. Conclusion de l'étude des dépôts co-projetés

L'influence des paramètres de projection a été étudiée sous plusieurs aspects.

Dans un premier temps, différents débits de précurseurs ont été utilisés afin de faire varier la teneur en renfort incorporée dans les dépôts. Il a alors été observé qu'une teneur d'au moins 6%_m d'alumine confère au revêtement une très nette amélioration de la résistance à l'usure sans toutefois entraîner de modification du coefficient de frottement. Cependant, un apport trop important en particules de renfort entraîne une dégradation des performances par perte de cohésion.

Dans un second temps, l'amélioration de la microstructure a été recherchée. En effet, l'apparition de défauts coniques a été mise en évidence par l'augmentation de la teneur en alumine. L'emploi supplémentaire d'air-jets pendant la projection a alors permis une disparition quasi-totale des zones d'accumulation de l'alumine à l'origine de ces défauts grâce à l'interaction du flux d'air comprimé avec le jet de particules nanométriques en projection. En revanche, cela entraîne également une diminution du taux d'incorporation de l'alumine dans les dépôts. L'étude du comportement tribologique a montré que la présence d'inhomogénéités pouvait être un atout dans la résistance des revêtements à l'usure en favorisant la libération de l'alumine dans le troisième corps.

Finalement, les paramètres de projection ont été adaptés afin d'obtenir un meilleur traitement de la suspension de particules nanométriques. Dans le chapitre 3, plusieurs aspects de nanoparticules ont été observés : particulaire ou lamellaire. Les paramètres de projection employés jusqu'ici favorisaient le premier aspect. L'incorporation de l'alumine sous le second aspect a alors été recherchée. Les revêtements obtenus présentent une microstructure globale semblable aux dépôts réalisés précédemment ; cependant l'incorporation de l'alumine est facilitée par son étalement ce qui permet d'atteindre plus aisément des teneurs en renforts importantes. L'apparition de défauts par accumulation d'alumine a également été relevée dans ces dépôts et peut être contrôlée par l'ajout d'air-jets. Les revêtements obtenus en favorisant des inclusions lamellaires d'alumine n'ont finalement pas montré de nette différence de comportement, notamment tribologique, avec les revêtements à inclusions particulaire étudiés précédemment. Cependant, la meilleure cohésion des particules d'alumine entre elles, apportée par l'aspect lamellaire, permet de prévenir la dégradation des dépôts fortement chargés en renfort.

Chapitre 5. Étude du comportement tribologique des dépôts composites obtenus par projection hybride

Ce chapitre se propose d'établir les mécanismes d'usure des revêtements composites réalisés par co-projection hybride pour différentes températures d'usage. Ce travail a été réalisé en partenariat avec le département d'ingénierie « Enzo Ferrari » de l'université de Modène (Italie), notamment pour l'approche en température, sur des revêtements contenant 0 à 18%_m de renfort particulaire.

Les mécanismes d'usure, détaillés à travers l'analyse des données tribologiques, des sillons et des débris d'usure, seront définis suite aux essais réalisés à température ambiante (cf chapitre 4 - § I.2 et II), puis comparés avec le comportement de la matrice et des revêtements composites testés à différentes températures (400 et 700°C).

I. Comportement à température ambiante

Dans les chapitres précédents, la microstructure et les principales caractéristiques mécaniques et tribologiques des revêtements ont été établies (cf chapitre 3 - § III.2.2 et chapitre 4 - § I.2 et II.1). Dans cette partie, les mécanismes d'usure à température ambiante seront alors explicités pour la matrice et les revêtements composites à renforts particuliers en fonction de la teneur en alumine intégrée au dépôt.

I.1. Usure de la matrice

Suite aux tests tribologiques réalisés à température ambiante, un taux d'usure de $41,7 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ et un coefficient de frottement de 0,68 ont été évalués sur les dépôts matriciels de NiCrAlY seul. Une analyse plus détaillée des mécanismes d'usure indique que, à cette température, les dépôts de NiCrAlY pur souffrent d'une usure adhésive sévère (Figure 98). En effet, la surface du dépôt semble déformée plastiquement dans la direction de glissement ; le NiCrAlY, ductile, adhère à la surface de la bille qui le traine et l'étale dans son mouvement de glissement.

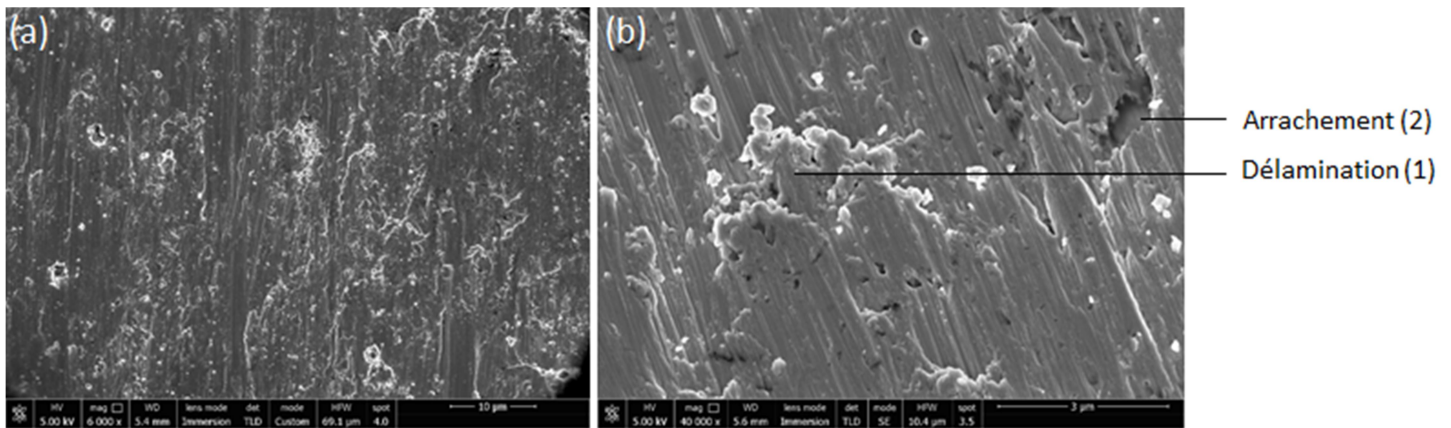


Figure 98 : Sillon d'usure d'un dépôt matriciel de NiCrAlY observé au MEB : (a) vue d'ensemble et (b) détail

L'extrusion de lames de matière, dont l'extrémité est progressivement fragmentée (Figure 98-b(1)), ou le retrait direct de portions de matière (Figure 98-b(2)) peuvent alors être observés, liés à l'adhésion et à la déformation en cisaillement répétées de la matière. Le fond lisse et arrondi qui apparaît suite à l'arrachement de matière (Figure 98-b(2)) suggère que la délamination va suivre, au moins en partie, la jonction avec une lamelle sous-jacente du dépôt. Ce phénomène peut alors être favorisé par la cohésion interlamellaire limitée des dépôts projetés et la présence d'oxydes interlamellaires. En effet, ces oxydes présentent d'une part une certaine fragilité et, d'autre part, préviennent l'adhérence métal-métal des lamelles entre-elles. L'ensemble peut alors entraîner une faiblesse locale.

Les débris d'usure collectés à l'extérieur de la trace d'usure après le test, contiennent de larges fragments de matériau métallique (Figure 99 a), qui sont déformés plastiquement et allongés sous forme de plaquettes. Une couche de métal a également été transférée à la surface de la bille contraposée (Figure 99 b), et le bruit significatif de la courbe de frottement de la couche de NiCrAlY pure (Figure 100) reflète un phénomène de « dérapage » associé à la formation et rupture continues des jonctions de surface entre l'échantillon et la bille contraposée. L'usure globale du système est contrôlée par la mesure en temps réel de la position du bras de maintien de la bille, relevant la profondeur de pénétration du pion dans le matériau. Elle évolue presque linéairement après une étape de rodage initiale (Figure 100), reflétant une augmentation continue dans la profondeur du sillon se créant à la surface du dépôt, alors que la bille présente une perte d'usure très limitée. En effet, un retrait délicat de la couche de matière transférée (Figure 99 b) par polissage à l'aide d'une suspension de silice colloïdale révèle que la bille conserve une surface courbe (Figure 101), et ne développe pas la calotte plate d'une surface usée. Cela signifie également que les mesures de l'usure de la bille sont impossibles.

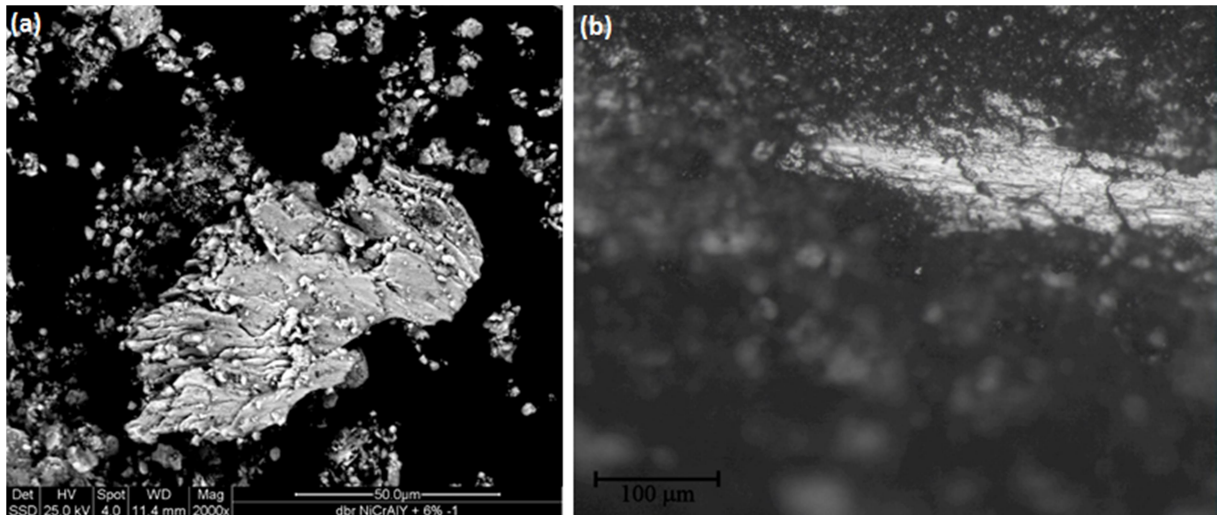


Figure 99 : (a) Observation MEB des débris d'usure du revêtement matriciel de NiCrAlY suite au test tribologique à température ambiante et (b) micrographie optique de la surface de la bille frottante d'alumine associée

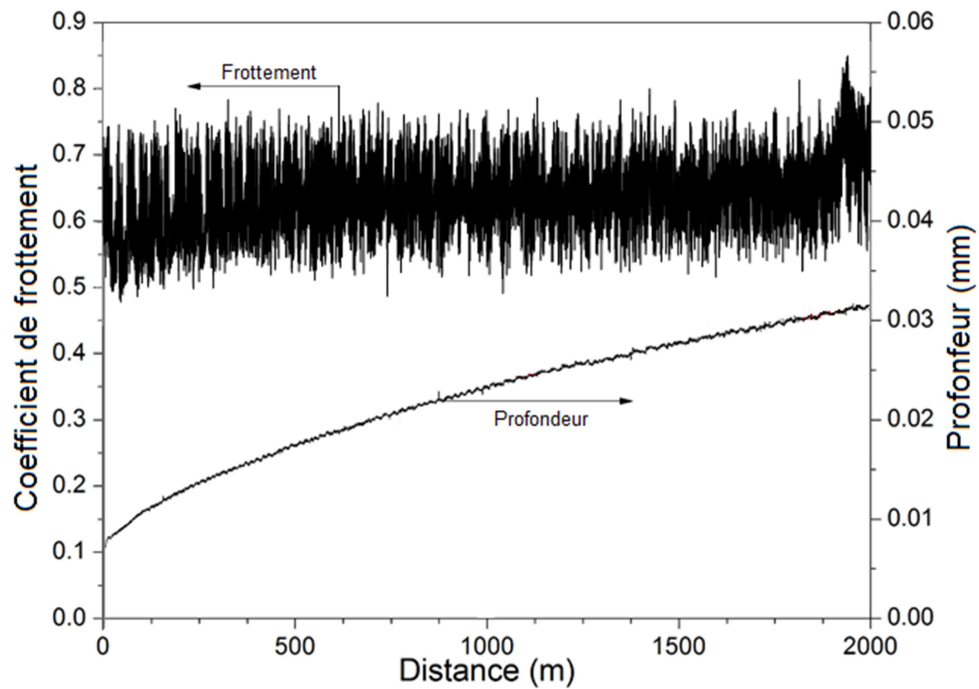


Figure 100 : Courbes de frottement et de profondeur de pénétration du pion enregistrées au cours d'un test tribologique à température ambiante du revêtement matriciel de NiCrAlY

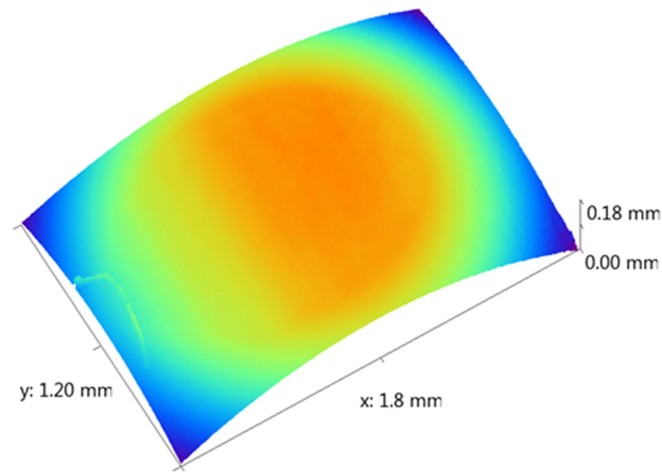


Figure 101 : Profil 3D de la surface usée de la bille liée au test tribologique à température ambiante du revêtement matriciel de NiCrAlY

I.2. Usure des composites

Il a été observé (Figure 81-p.153) que l'addition jusqu'à 6%_m d'alumine entraîne la diminution du taux d'usure à température ambiante de plus d'un ordre de grandeur ; pour une quantité croissante d'alumine, le taux d'usure diminue alors moins substantiellement et tend vers un plateau. Parallèlement, le coefficient de frottement semble peu affecté par l'ajout d'alumine.

Suite à l'ajout d'alumine en quantité croissante, la surface usée montre peu de signes de déchirure par adhésion. Elle a plutôt tendance à se recouvrir d'une couche discontinue de débris étalés et oxydés (Figure 102). Ainsi, le principal mécanisme d'usure change de l'adhésion, pour le NiCrAlY seul, à la tribocorrosion, pour les composites.

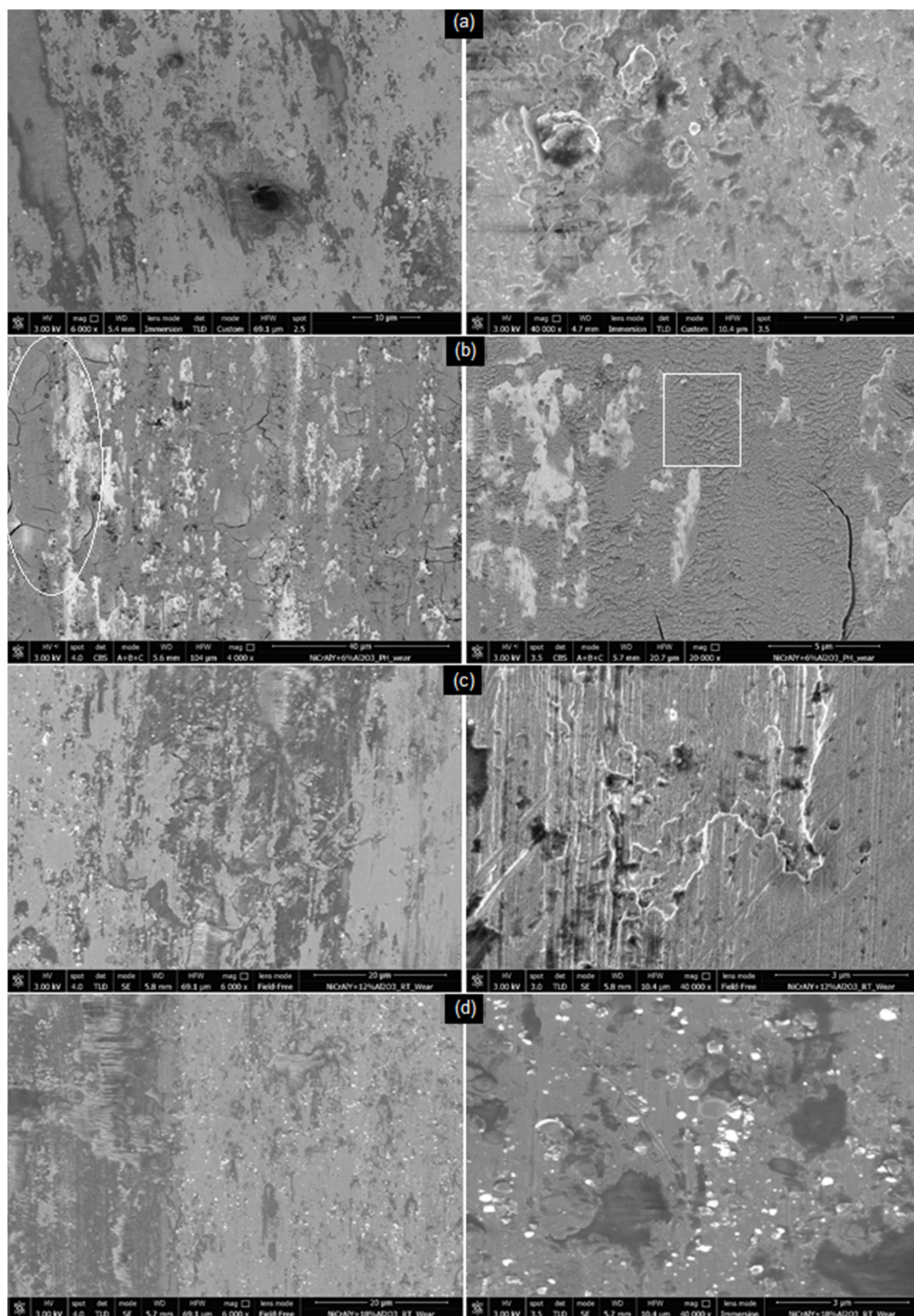


Figure 102 : Observation MEB à différents grossissements des pistes d'usure des revêtements composites NiCrAlY-Al₂O₃ suite aux tests tribologiques à température ambiante pour différentes teneurs en renfort : (a) 3%_m, (b) 6%_m, (c) 12%_m et (d) 18%_m.

En conséquence, les débris d'usure générés par le dépôt contenant 3%_m d'alumine contiennent tout de même quelques particules métalliques (Figure 103 a-1) parmi de fins fragments oxydés (Figure 103 a-2), et la surface de la bille est partiellement couverte de matériau brillant métallique (Figure 103 b). De plus, dans les premières étapes du test tribologique sur ces échantillons, des transitions nettes et abruptes entre périodes de faible frottement/forte usure et périodes de frottement élevé/faible usure sont observables (Figure 104-I). Ces périodes correspondent probablement à une phase de contact direct entre la surface du dépôt et l'élément contraposé (faible frottement/forte usure), puis à une phase d'interposition du tribofilme (frottement élevé/faible usure) respectivement.

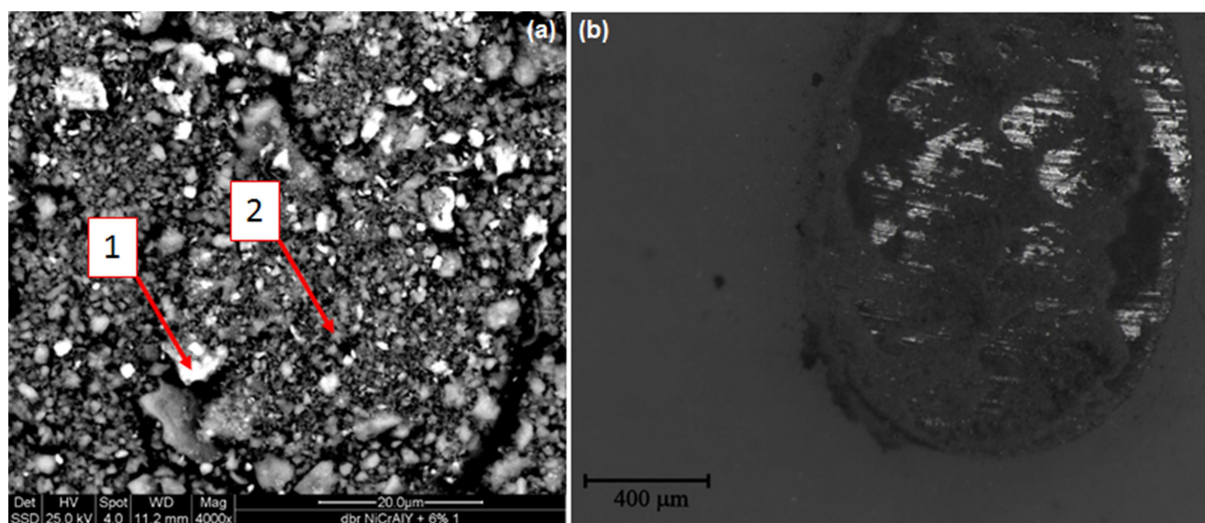


Figure 103 : Observation MEB des débris d'usure (a) et micrographie optique de la surface de la bille contraposée (b) suite aux tests tribologiques à température ambiante des revêtements composites contenant 3%_m d'alumine

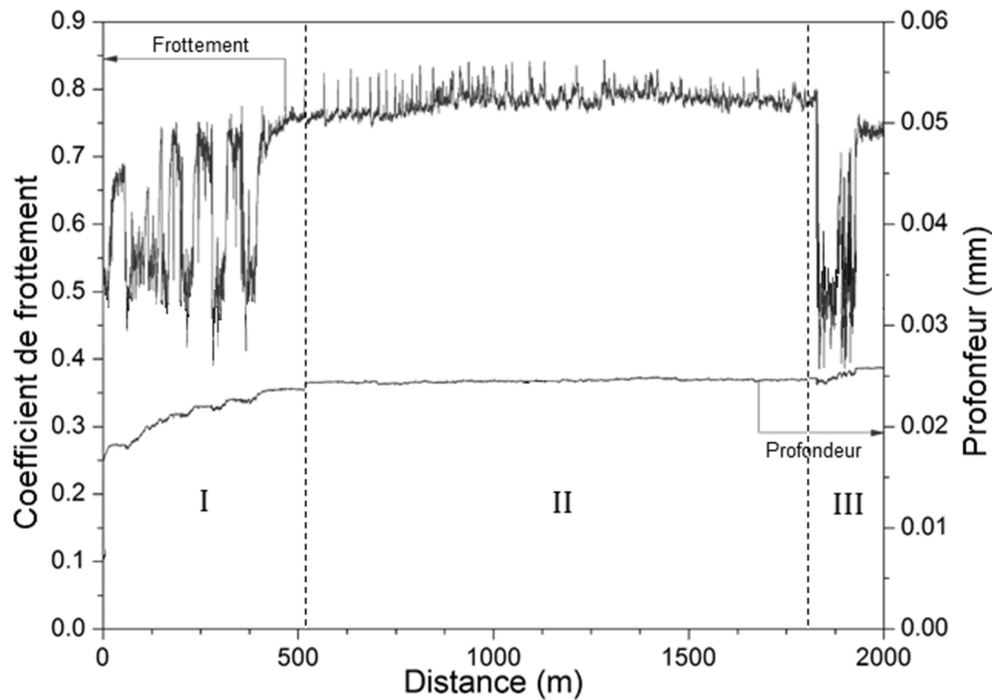


Figure 104 : Courbe de frottement et profondeur de pénétration du pion enregistrées au cours d'un test tribologique à température ambiante d'un revêtement composite contenant 3%_m d'alumine

L'ajout continu des débris de NiCrAlY tribo-oxydés au tribofilm le rend épais et fort ; ainsi les conditions de faible usure deviennent plus stables (Figure 104-II). Cependant, ce tribofilm peut rompre par intermittence, comme on peut le voir vers la fin de la période de test (Figure 104-III), ramenant les conditions de forte usure. La fissuration et le retrait de ce film tribologique est en effet possible en raison des contraintes de surface importantes, comme observé à la Figure 102 b (zone encadrée) par exemple. Il apparaît également de la courbe de frottement que l'interposition du tribofilm ne réduit pas le frottement, en comparaison d'une condition d'adhésion directe entre le dépôt et la contrepièce. En effet, les tribofilms recouvrant les deux surfaces tendent à devenir fortement solidaires, générant des forces tangentielles importantes. L'étalement du tribofilm sous une forme ondulée, observable Figure 102 b (zone encadrée), illustre cette forte friction à la surface du tribofilm.

La délamination du tribofilm, avec la transition correspondante à un régime de forte usure, devient moins fréquente avec l'augmentation de la quantité d'alumine ajoutée ; en conséquence, les débris contiennent uniquement de très fines particules d'oxydes sphériques (Figure 105 a) et la surface de la bille est couverte par une couche contenant uniquement des oxydes étalés (Figure 105 b).

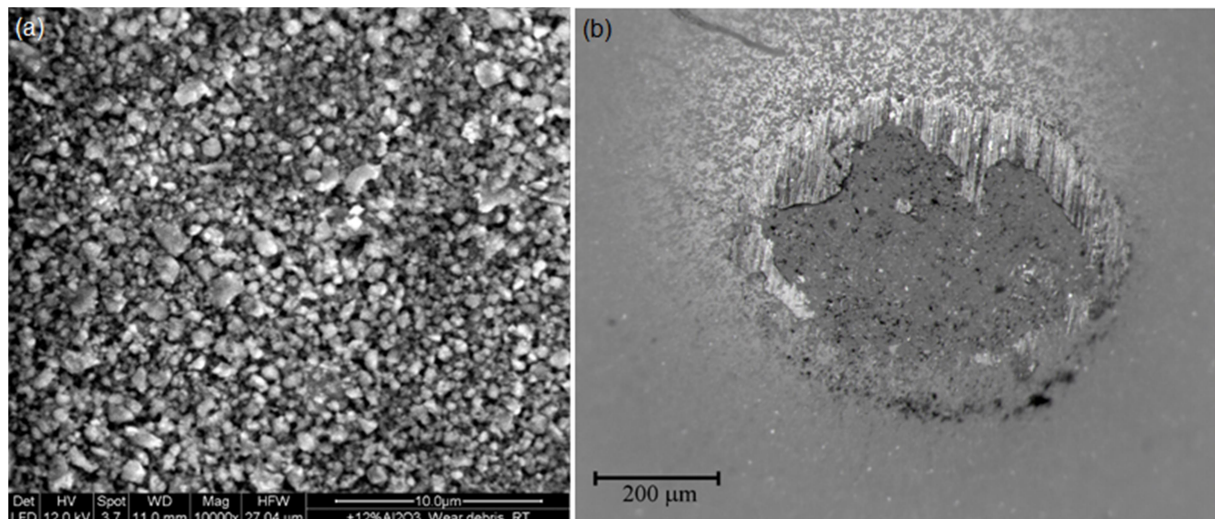


Figure 105 : Observation MEB des débris d'usure (a) et micrographie optique de la surface de la bille contraposée (b) suite aux tests tribologiques à température ambiante des revêtements composites contenant 12%_m d'alumine

L'observation des traces d'usure en électrons rétrodiffusés couplée à des analyses EDS (Figure 106) laisse supposer que les particules d'alumine du dépôt composite (Figure 106 – pointé 1) sont progressivement fragmentées, extraites du dépôt et étalées à sa surface. Ce phénomène, qui commence probablement après un bref rodage, limite l'apparition d'une adhésion directe du métal sur la surface de la bille permettant un passage rapide au mécanisme de tribocorrosion associé au basculement en régime de faible usure. Comme la matrice de NiCrAlY éprouve quelques dommages (dus à l'abrasion par les débris oxydés et/ou à la persistance de quelques phénomènes d'adhésion, comme vu précédemment chapitre 5 - § I.1), des fragments fins de métal extraits du revêtement sont tribo-oxydés et intègrent la couche d'oxydes étalés. Un nombre significatif d'oxydes correspondant aux fragments de NiCrAlY tribo-oxydés sont observables en contraste intermédiaire d'échelle de gris (Figure 106 – pointé 2).

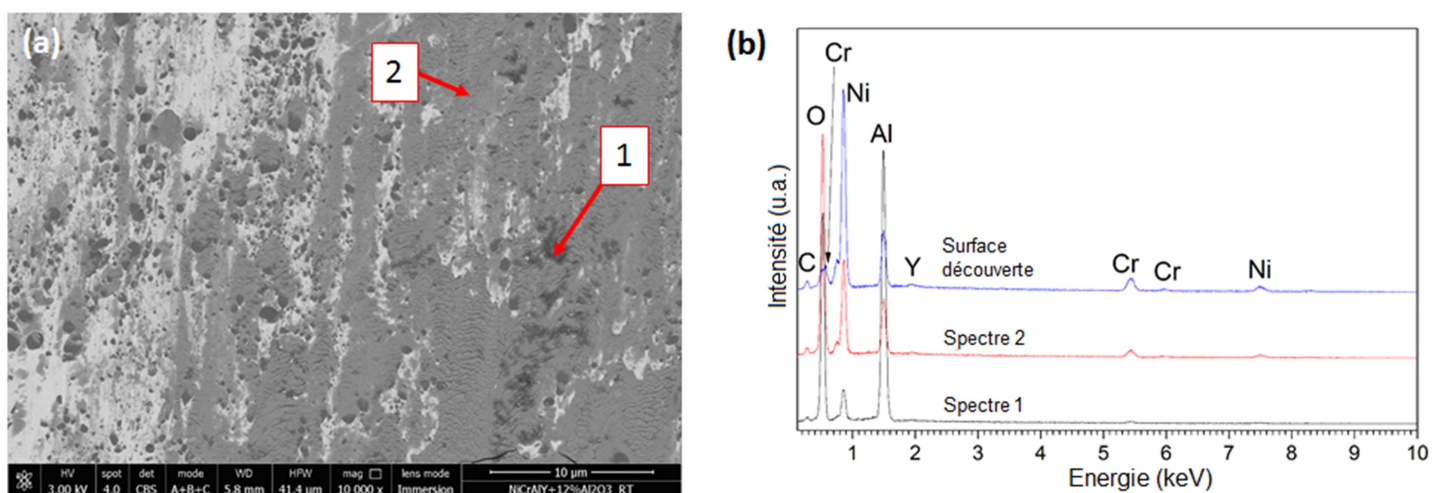


Figure 106 : Observation MEB en électrons rétrodiffusés (a) et analyses EDS (b) du sillon d'usure d'un revêtement composite contenant 12%_m d'alumine

II. Comportement tribologique en température

Les revêtements composites obtenus par projection hybride ont montré leur efficacité à température ambiante dans la nette diminution de l'usure apportée par l'ajout de particules nanométriques de renfort. Dans cette partie, le comportement des revêtements est maintenant évalué en température (400 et 700°C). Dans un premier temps, l'impact du traitement thermique est estimé à travers une étude microstructurale et mécanique puis l'évolution des mécanismes d'usure avec la température est abordée.

II.1. Impact du traitement thermique

II.1.1. Analyse thermique de la poudre

Une analyse thermogravimétrique couplée à une calorimétrie différentielle à balayage a été réalisée sur la poudre de NiCrAlY (Figure 107). L'oxydation sous air de la poudre est sensible dès 600°C, s'accélère nettement vers 1000°C et devient très rapide à partir de 1200°C. La courbe de DSC met en évidence deux phénomènes endothermiques. Le premier, vers 1000°C, pourrait correspondre à une réaction solide entre les différentes phases β et γ constitutives de la poudre [155][156], le second, vers 1370°C, correspond à la fusion de l'alliage. Le NiCrAlY devrait donc présenter une bonne stabilité et résistance à l'oxydation pour des températures modérées. Cependant, ce comportement devra être confirmé avec les dépôts dans lesquels le NiCrAlY a déjà subi un traitement thermochimique de fusion et d'exposition à un milieu plasma réactif au cours de la projection. En effet, le procédé génère déjà une certaine oxydation du matériau et une modification des phases en présence (cf chapitre 4 - § I.2.6).

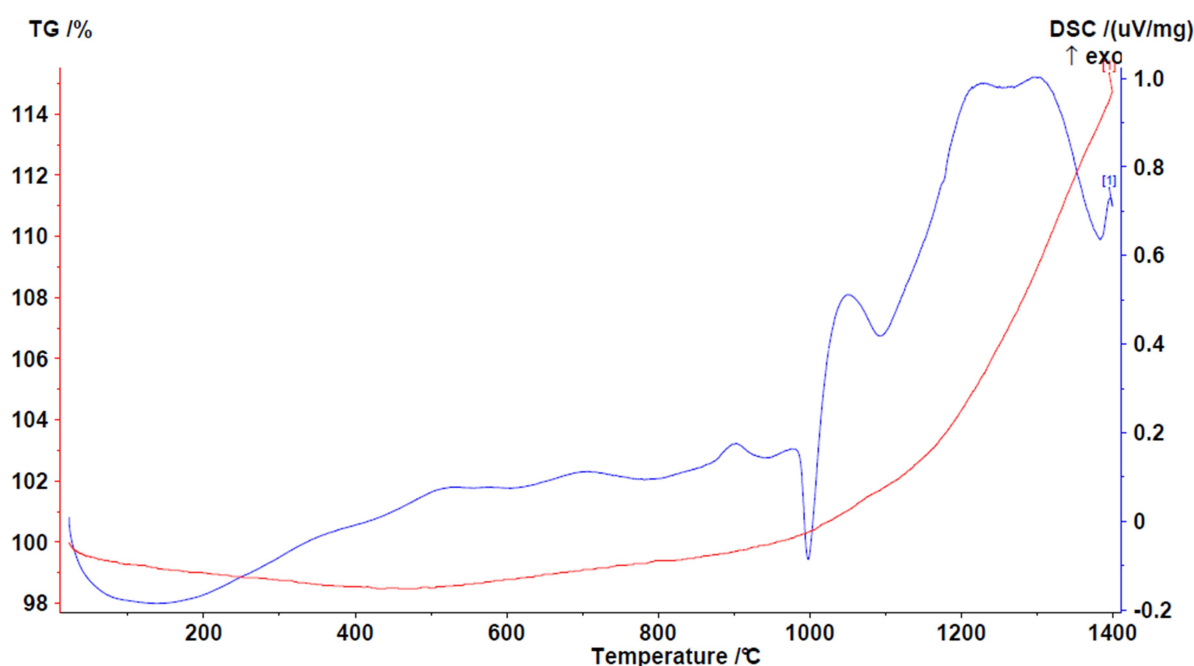


Figure 107 : Analyse TG (—) et DSC (—) de la poudre de NiCrAlY sous air en montée linéaire de 20°C/min

II.1.2. Analyse microstructurale

Une analyse microstructurale plus fine est alors proposée pour identifier l'impact de la montée en température sur les dépôts composites.

A température ambiante, les micrographies détaillées au MEB-FEG exploitant un contraste en électrons rétrodiffusés à faible tension mettent en évidence une certaine variété dans la morphologie des grains cristallins observables dans les dépôts post-projection (Figure 108). Cette variété reflète des différences locales de vitesse de refroidissement, qui peuvent dépendre, par exemple, de la taille des différentes lamelles et de leurs températures et vitesses d'impact. Des lamelles minces, bien étalées (Figure 108 b – référencé 1) présentent des cristaux fins colonnaires, de quelques centaines de nanomètres de large, pouvant s'étendre sur la totalité de l'épaisseur. D'autres lamelles, moins étalées, présentent des cristaux équiaxiaux (Figure 108 b – référencé 2). Ici, des nuclei se formant dans le bain fondu ont le temps de se développer en cristaux avant que la croissance des cristaux formés depuis la surface ne puisse consommer complètement la phase liquide. Dans d'autres cas, les cristaux sont plus grossiers et légèrement plus grands, jusqu'à 1 μm (Figure 108 b et c – référencé 3), ce qui suggère une vitesse de refroidissement plus lente et un possible début de re-solidification en vol. Les lamelles les plus grandes et les moins étalées (Figure 108 a et c – référencé 4) ou presque complètement sphériques (Figure 108 d), présentent une microstructure « cellulaire ». Cette dernière est probablement une réminiscence de la structure de la poudre d'origine, se retrouvant dans des

particules qui atteignent le substrat dans un état partiellement ou complètement infondu. Les variations de contraste observées dans la microstructure expriment la distribution des différents éléments constitutifs (Ni, Cr, Al et Y) entre les grains et les joints.

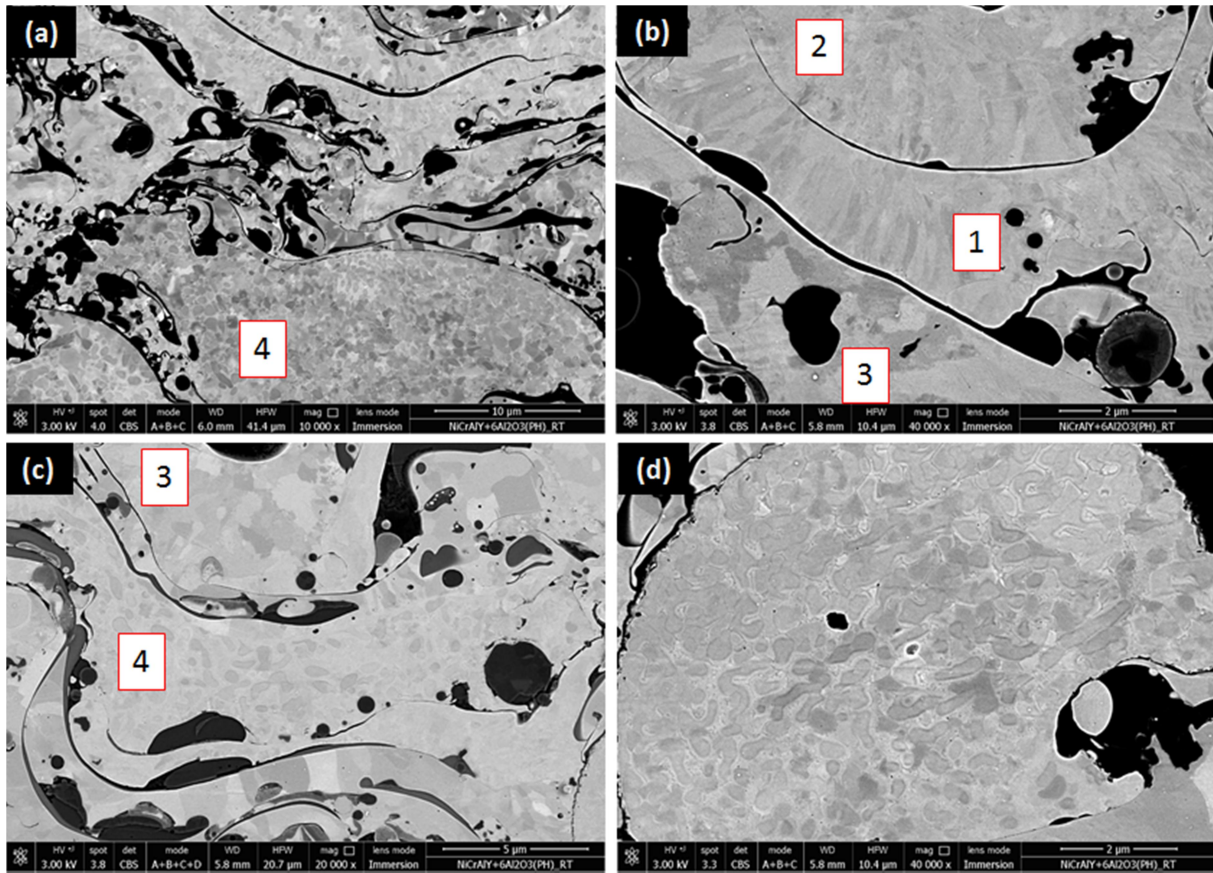


Figure 108 : Observation par MEB-FEG en électrons rétrodiffusés des différentes morphologies de grains cristallins rencontrés sur une coupe transverse de revêtement composite

Après maintien isotherme à 400°C pendant toute la durée du test d'usure, la microstructure des échantillons n'est pas modifiée de manière perceptible (Figure 109) par rapport aux revêtements post-projection observés antérieurement (Figure 69-p.137, Figure 71-p.139, Figure 77-p.149 et Figure 108). A faible grossissement, la porosité et l'apparence générale des revêtements restent inchangées (Figure 69 et Figure 109 a, b). A plus fort grossissement, la répartition des phases d'oxydes (Figure 109 c, d) et la texture cristalline intralamellaire (grains colonnaires, équiaxes et structure cellulaire, Figure 109 e, f) sont également les mêmes que celles observées précédemment (respectivement Figure 71 et Figure 108). Par conséquent, les diagrammes de diffraction des rayons X ne changent pas de manière significative comme nous le verrons ultérieurement (Figure 111).

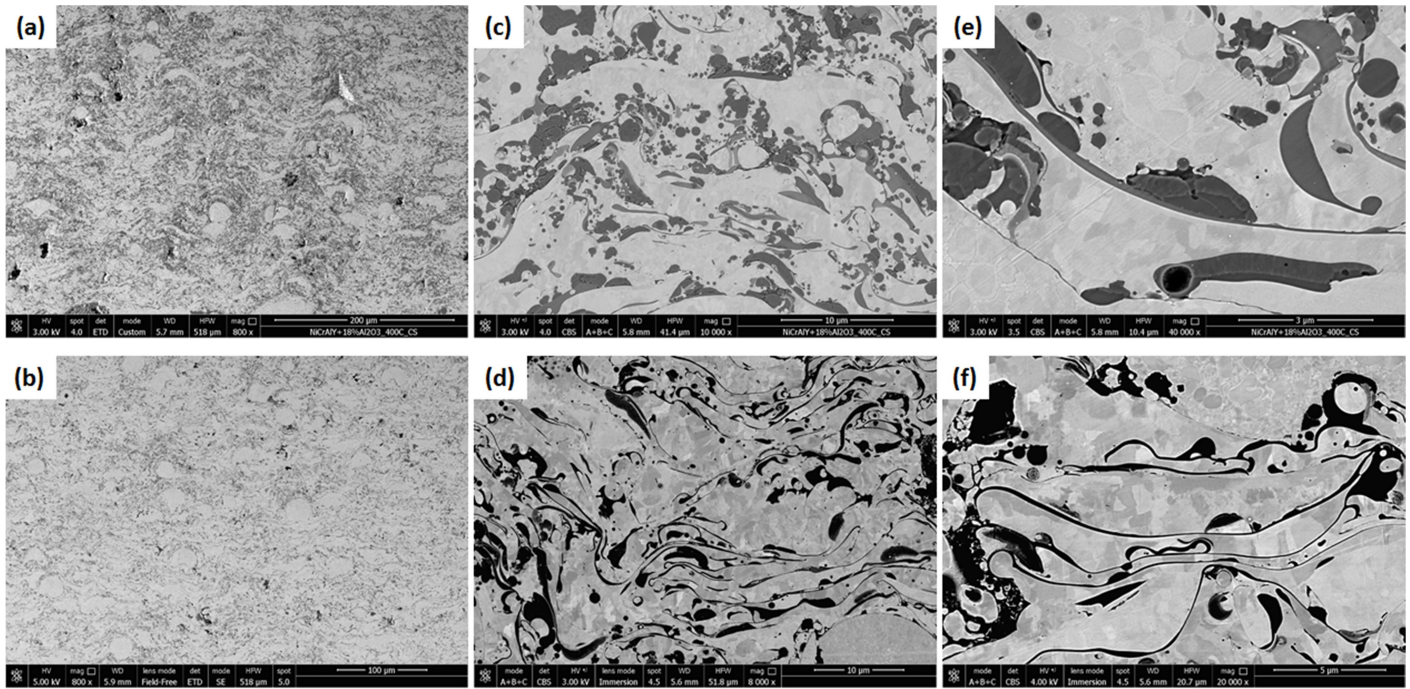


Figure 109 : Observations MEB de la microstructure à différents grandissements des revêtements composites contenant (a,c,e) 18%_m et (b,d,f) 3%_m d'alumine après maintien isothermique à 400°C pendant le test d'usure

Après maintien isotherme à 700°C, la microstructure globale reste encore inchangée (Figure 110 a, b), la température de 700°C n'étant pas suffisante pour entraîner, par exemple, de la diffusion à longue distance entre le revêtement et le substrat. Cependant, les détails observés à fort grandissement ont mis en évidence un processus de recristallisation à travers la matrice de NiCrAlY (Figure 110 c, d, e, f). Après polissage, des précipités sub-micrométriques de différentes tailles apparaissent dans la matrice en raison de leur dureté plus élevée. D'autre part, la matrice développe des cristaux polygonaux plus réguliers.

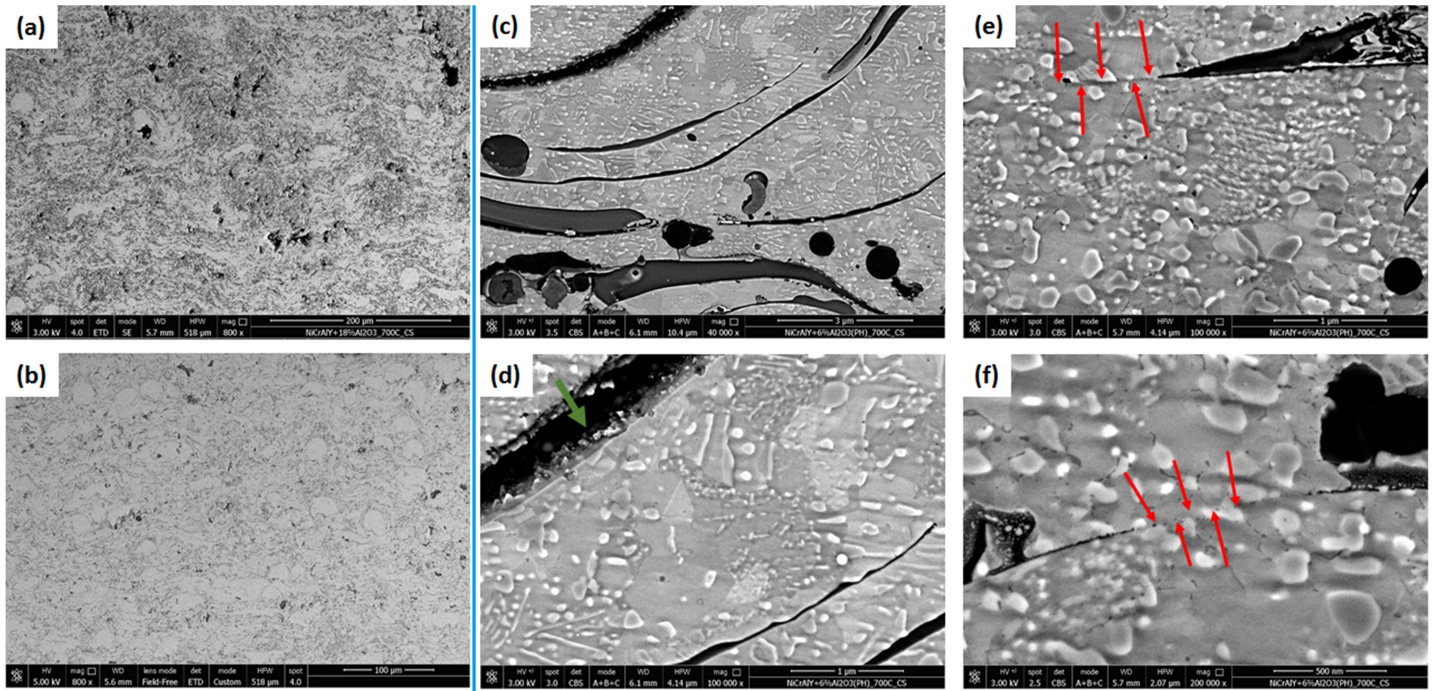


Figure 110 : Observation MEB de la microstructure à différents grossissements des revêtements composites contenant (a) 18%_m, (b) 3%_m et (c,d,e,f) 6%_m d'alumine après maintien isothermique à 700°C pendant le test d'usure

Les diagrammes de diffraction des rayons X des composites faisant suite aux tests menés à différentes températures apportent quelques précisions (Figure 111). Les dépôts post-projection consistent en une matrice de phases γ -Ni(Cr)/ γ' -Ni₃Al avec une phase β -NiAl peu présente. Cette composition ne semble pas évoluer après traitement thermique à 400°C. Au contraire, après une exposition de longue durée à 700°C, le système comprend une plus grande quantité de β -NiAl qui précipite dans une phase matrice γ' -Ni₃Al. D'autre part, les pics γ/γ' présentent un décalage vers des angles plus faibles pour des tests menés à température ambiante et 400°C, et retrouvent leur position suite au traitement à 700°C (Figure 111 b). Il peut alors être supposé que le refroidissement rapide qui est subi par les particules de poudre au cours de la trempe liée à l'impact en projection thermique, a entraîné la formation d'une solution solide sur-saturée, avec insertion d'atomes de plus grand rayon (Al par exemple), responsable du décalage des pics γ/γ' . Après traitement à 700°C, ce décalage se restreint et indique que la distance interréticulaire a diminué lorsque les atomes insérés en excès ont quitté la matrice en raison de la re-cristallisation de la phase β . Ainsi, la phase dure de β -NiAl apparaît sous la forme de précipités dans la matrice γ' environnante suite à la re-cristallisation du système à l'état d'équilibre thermodynamique liée au traitement thermique à 700°C.

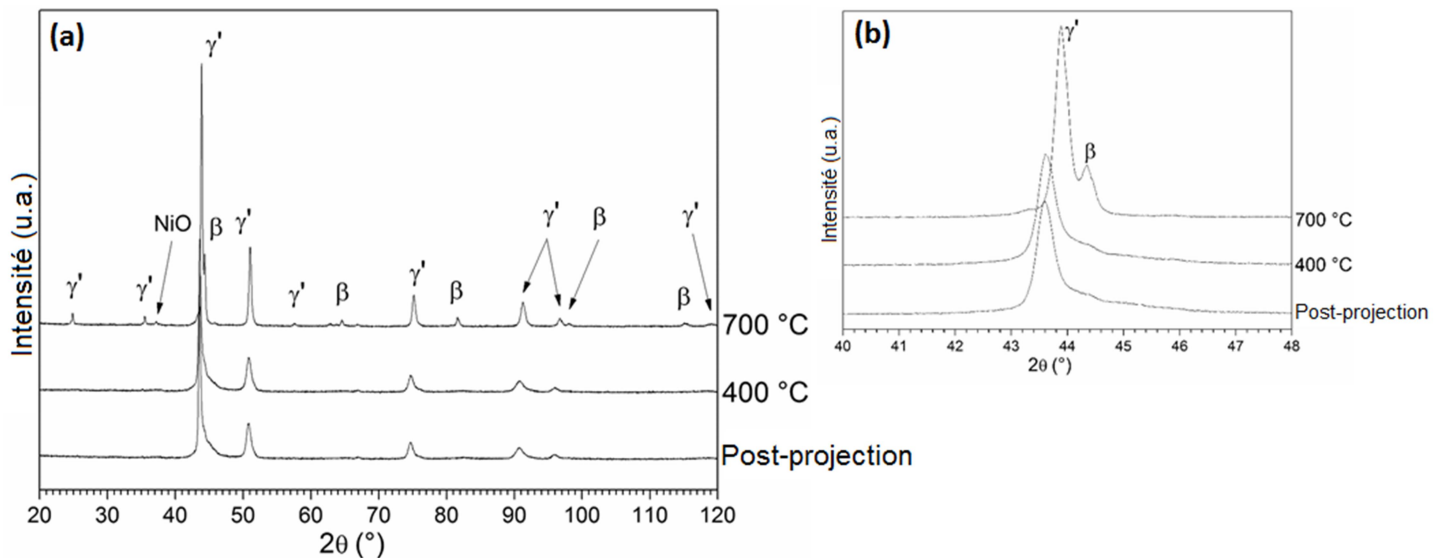


Figure 111 : Diagrammes de diffraction des rayons X de composites contenant 12%_m de renfort pour différentes températures de test : (a) vue globale, (b) détail

Bien que la diffusion à grande distance n'ait pas lieu, la diffusion à faible distance le long des jonctions interlamellaires du NiCrAlY, peut se produire avec une réorganisation locale des fins oxydes interlamellaires (Figure 110 e, f – flèches rouges). Cela peut aider à développer une meilleure cohésion interlamellaire à travers la matrice métallique, bien que ce processus ne puisse pas avoir lieu quand la couche d'oxydes interlamellaires est trop épaisse (Figure 110 c, d) ou quand un espace interlamellaire relativement large existe (Figure 110 d – flèche verte).

Il est important de se remémorer que ces observations se réfèrent à une microstructure observée après un refroidissement à température ambiante, alors que le test d'usure a lieu en température (400 et 700°C). Cependant, il est clair que la recristallisation de la matrice de NiCrAlY, avec précipitation de la phase β, aussi bien que la réparation partielle de certaines jonctions interlamellaires, vont avoir un effet sur les propriétés mécaniques et sur le comportement à l'usure.

II.2. Propriétés mécaniques

La dureté des échantillons a été évaluée par indentation instrumentée à température ambiante puis après le maintien à 400°C et à 700°C subi au cours des tests d'usure. Après traitement thermique à 400°C, la dureté de chaque échantillon est du même ordre de grandeur que celle obtenue aux conditions post-projection, alors qu'elle augmente significativement après un maintien à 700°C (Figure 112). La dureté est en effet sensible aussi bien aux propriétés intralamellaires qu'à la cohésion interlamellaire : en accord avec les observations précédentes, à 700°C, la dureté intra-lamellaire de la phase NiCrAlY augmente en raison de la précipitation de

la phase β finement dispersée (plus dure que la matrice γ' environnante) d'une part, et de la cohésion des liaisons interlamellaires améliorée d'autre part.

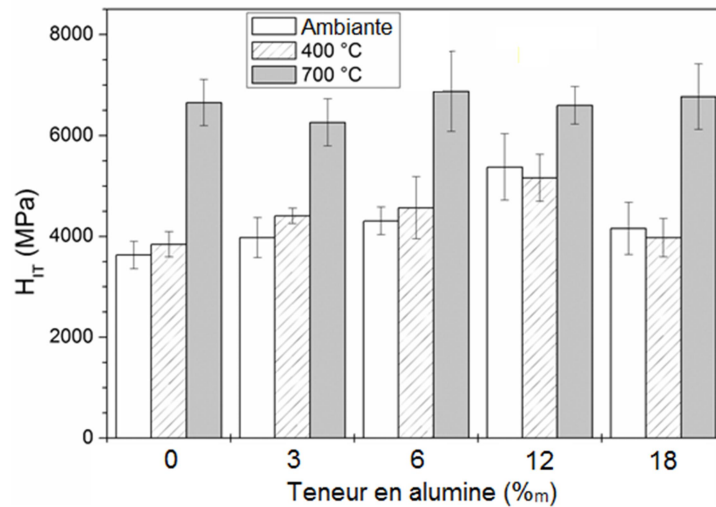


Figure 112 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en renfort pour les différentes températures de maintien isotherme subies pendant les tests tribologiques

La dureté des échantillons post-projection et de ceux traités à 400°C augmente légèrement avec la teneur en alumine jusqu'à 12%_m, certainement en raison de la présence de la phase de renfort de plus grande dureté. L'augmentation n'est cependant pas très marquée, à cause de la cohésion limitée des particules d'alumine avec les lamelles de NiCrAlY environnantes (cf chapitre 4 - § II.1.3). Un accroissement de la teneur en alumine jusqu'à 18%_m entraîne une chute de la dureté liée à une perte de cohésion grandissante et à l'augmentation de la quantité de défauts générés par les regroupements de particules d'alumine.

A 700°C, une dureté globalement plus élevée qu'à 400°C a été mesurée, cependant sa valeur ne présente pas d'évolution claire avec l'augmentation du ratio d'alumine. La dureté est probablement plus sensible aux évolutions microstructurales de la matrice de NiCrAlY mentionnées précédemment (renforcement intra-lamellaire par les précipités de phase β et réparation interlamellaire) qui affectent les propriétés mécaniques plus qu'à la présence des particules d'alumine. Leur cohésion avec la matrice environnante demeure certainement limitée, la présence de l'alumine ne semblant pas engendrer de modification structurale suite au traitement à 700°C.

II.3. Comportement tribologique

II.3.1. Taux d'usure et coefficient de frottement

L'évolution des taux d'usure des échantillons (Figure 113 a) et des coefficients de frottement (Figure 113 b) montrent quelques tendances remarquables.

Rappelons qu'à température ambiante (cf chapitre 4 - § II.1.3), l'addition jusqu'à 6%_m d'alumine entraîne une diminution du taux d'usure de plus d'un ordre de grandeur puis, pour une quantité croissante d'alumine, le taux d'usure diminue moins substantiellement et tend vers un plateau. Le coefficient de frottement en régime permanent d'autre part ne semble pas particulièrement affecté.

A 400°C et 700°C, l'évolution des taux d'usure et des coefficients de frottement semble indépendante de la quantité d'alumine. En outre, les valeurs d'usure et de coefficient de frottement ont tendance à diminuer en passant de 400°C (respectivement $\approx 8.10^{-5}$ mm³/Nm et $\approx 0,55$) à 700°C (respectivement $\approx 2.10^{-5}$ mm³/Nm et $\approx 0,45$).

On notera cependant que, tandis que le taux d'usure du revêtement de NiCrAlY diminue continuellement de la température ambiante à 400°C puis 700°C, le taux d'usure des dépôts composites contenant plus de 6%_m d'alumine est plus faible à température ambiante que celui obtenu à 400°C et 700°C.

Le comportement de résistance à l'usure est donc corrélé directement à la température et la microstructure des revêtements et à l'évolution des mécanismes associés.

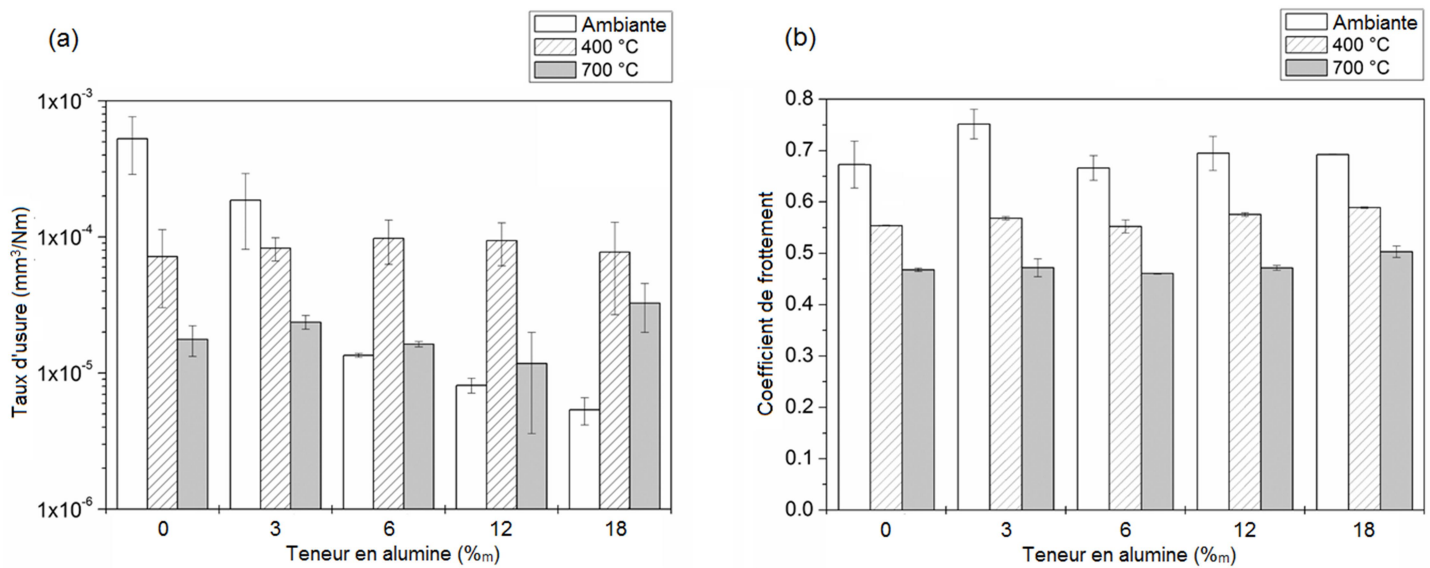


Figure 113 : Evolution (a) du taux d'usure et (b) du coefficient de frottement en fonction de la teneur en renfort pour les différentes températures de maintien isotherme subies pendant les tests tribologiques

II.3.2. Mécanismes d'usure

A 400°C (Figure 114) et 700°C (Figure 115), le comportement tribologique des revêtements est lié à l'apparition d'un mécanisme d'usure identique pour tous les revêtements : la tribo-oxydation.

En effet, les traces d'usure de l'ensemble des échantillons sont couvertes par une couche tribologique irrégulière d'oxydes (illustrée à 400°C Figure 114 a, b et à 700°C Figure 115 a, b), semblable à celle observée sur les échantillons composites testés à température ambiante (Figure 102). Ces tribofilms sont constitués de particules de débris oxydés sub-micrométriques, étalées et compactées à la surface du dépôt sous l'action du passage répété de la bille (Figure 114 a et Figure 115 c). Une part de ces oxydes a été identifiée par analyse Raman (Figure 115 d). Un pic de fluorescence apparaît vers 1400 cm⁻¹ lié à la présence de l'alumine tandis que des oxydes de type spinelle, tels que NiCr₂O₄ ou éventuellement NiAl₂O₄, sont identifiables par la double bande présente entre 500 et 800 cm⁻¹ (cf annexe 3).

L'usure se produit alors de façon périodique par rupture, délamination et régénération du tribofilm, en raison de l'accumulation d'endommagement par fatigue lors du passage répété du pion. En conséquence, les débris d'usure (Figure 116) sont constitués de particules individuelles sub-micrométriques et de quelques particules oxydées, plus grandes, prenant la forme de plaquettes (fléché Figure 116) résultant de la délamination locale du tribofilm. La surface du dépôt, mise à nue par la délamination, est alors brièvement exposée à une usure

adhésive directe. La déformation plastique (cisaillement) et la délamination sont ainsi observées dans les zones découvertes, particulièrement à 400°C (Figure 114 c et d).

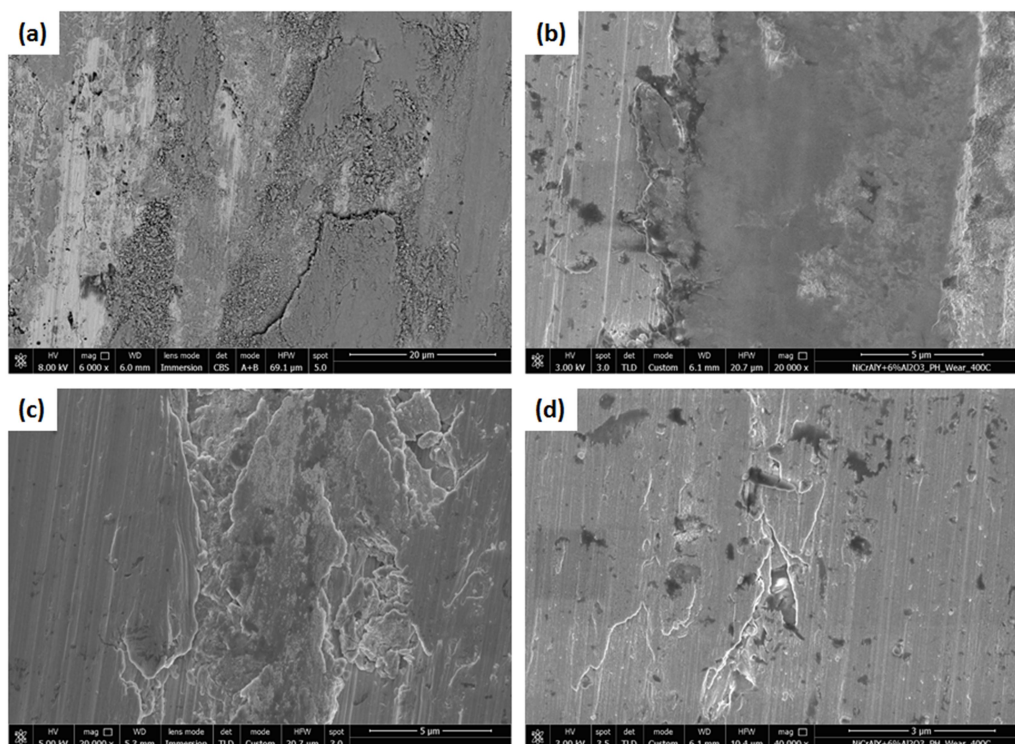


Figure 114 : Observation MEB des sillons d'usure des revêtements composites contenant (a,c) 3%_m d'alumine, (b,d) 6%_m d'alumine après test tribologique à 400°C

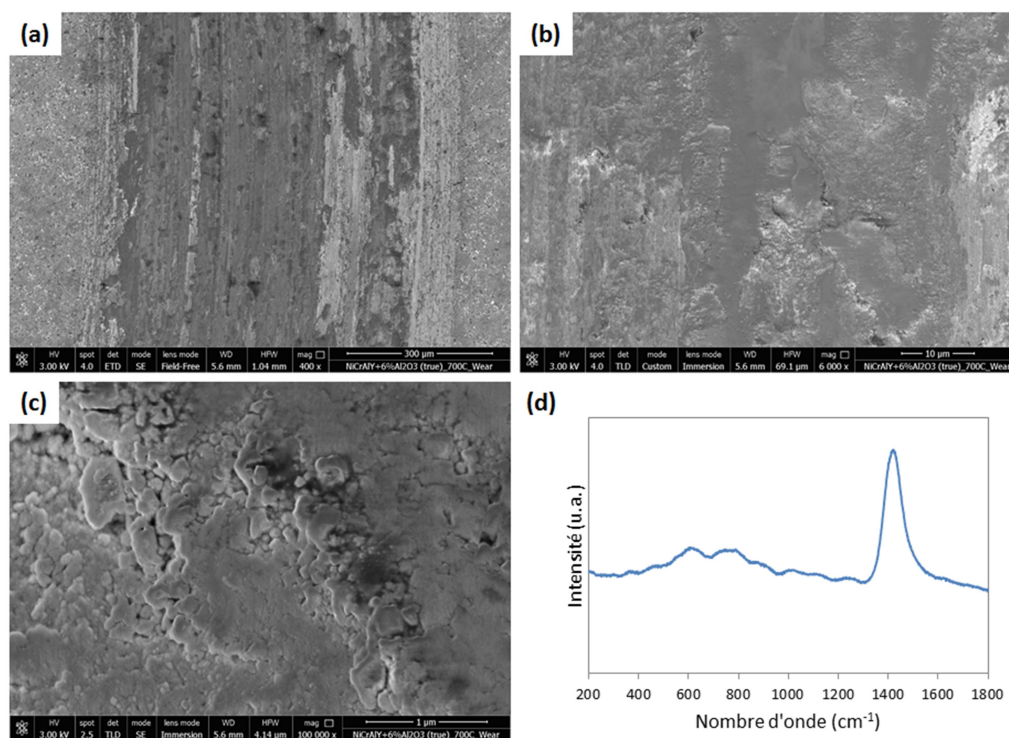


Figure 115 : (a,b,c) Observation MEB à différents grossissements du sillon d'usure d'un revêtement composite contenant 6%_m d'alumine après test tribologique à 700°C et (d) spectre Raman de la couche d'oxyde

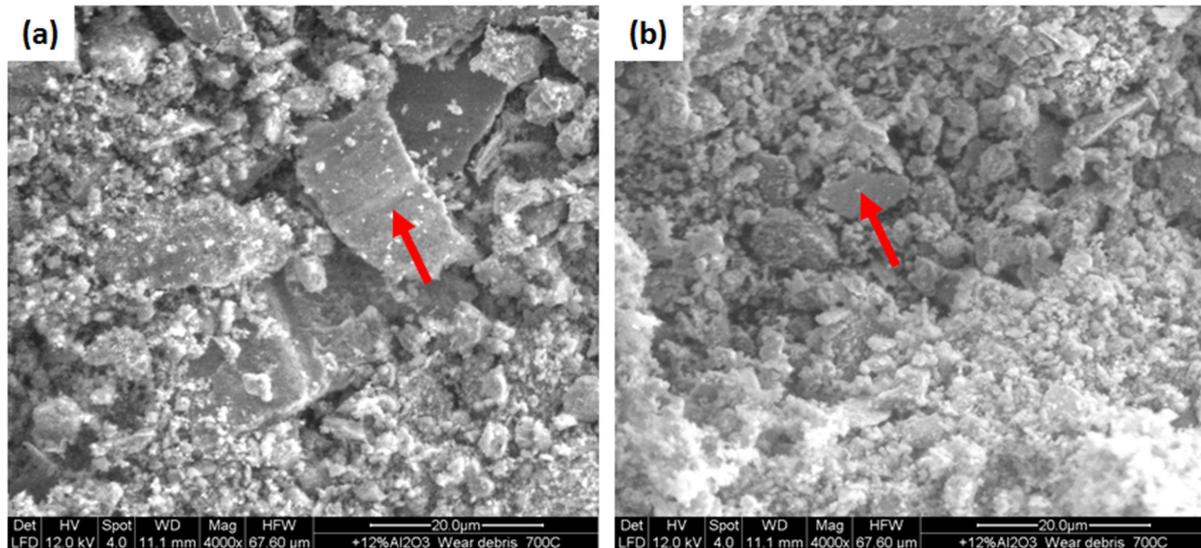


Figure 116 : Débris d'usure d'un revêtement composite contenant 12%_m d'alumine collectés après test tribologique à (a) 400°C et (b) 700°C

Le mécanisme d'usure est ainsi similaire à ceux décrits pour les dépôts composites à température ambiante (cf chapitre 5 - § I.2).

Ce mécanisme de tribocorrosion débute probablement avec la croissance activée thermiquement d'une couche d'oxyde à la surface de la matrice de NiCrAlY avant le début du test en frottement. A 400°C, des excroissances nanométriques d'oxyde apparaissent en effet à la surface de la matrice de NiCrAlY (Figure 117 a). A 700°C, cette dernière est couverte par une couche fine et continue de grains fins d'oxyde (Figure 117 c, 1), donnant une coloration dorée à la surface, présentant par endroit quelques excroissances épaisses et facettées (Figure 117 c, 2). Il est difficile d'identifier la composition chimique des oxydes nanométriques formés à 400°C et de la fine couche d'oxydes formée à 700°C en raison de leurs épaisseurs extrêmement faibles. Cependant, la littérature étendue sur les matériaux MCrAlY [157][158][159][160] suggère la formation d'alumine. Néanmoins, l'analyse EDS des excroissances plus épaisses et facettées permet d'identifier ici du NiO (Figure 117 d, spectre 2). Ce dernier se développe préférentiellement le long des jonctions lamellaires (Figure 117 b) probablement appauvries en Al et Y en raison de l'oxydation en vol subie par le NiCrAlY.

Les oxydes apparus suite au traitement thermique préviennent alors l'adhésion de la surface de NiCrAlY sur la bille dès le tout début du test tribologique. La couche d'oxyde, probablement brisée par l'action de glissement au cours des premières étapes du test, maintiendra son rôle protecteur à travers ses fragments, étalés dans le sillon d'usure qui serviront encore d'intermédiaire dans le contact entre les deux corps en frottement. Les débris d'usure tout de même formés présentent une oxydation plus facile à haute température ; ainsi le

tribo-film se développe plus rapidement, résultant en une quasi-absence de régime transitoire de rodage sur les courbes de frottement. (Figure 118).

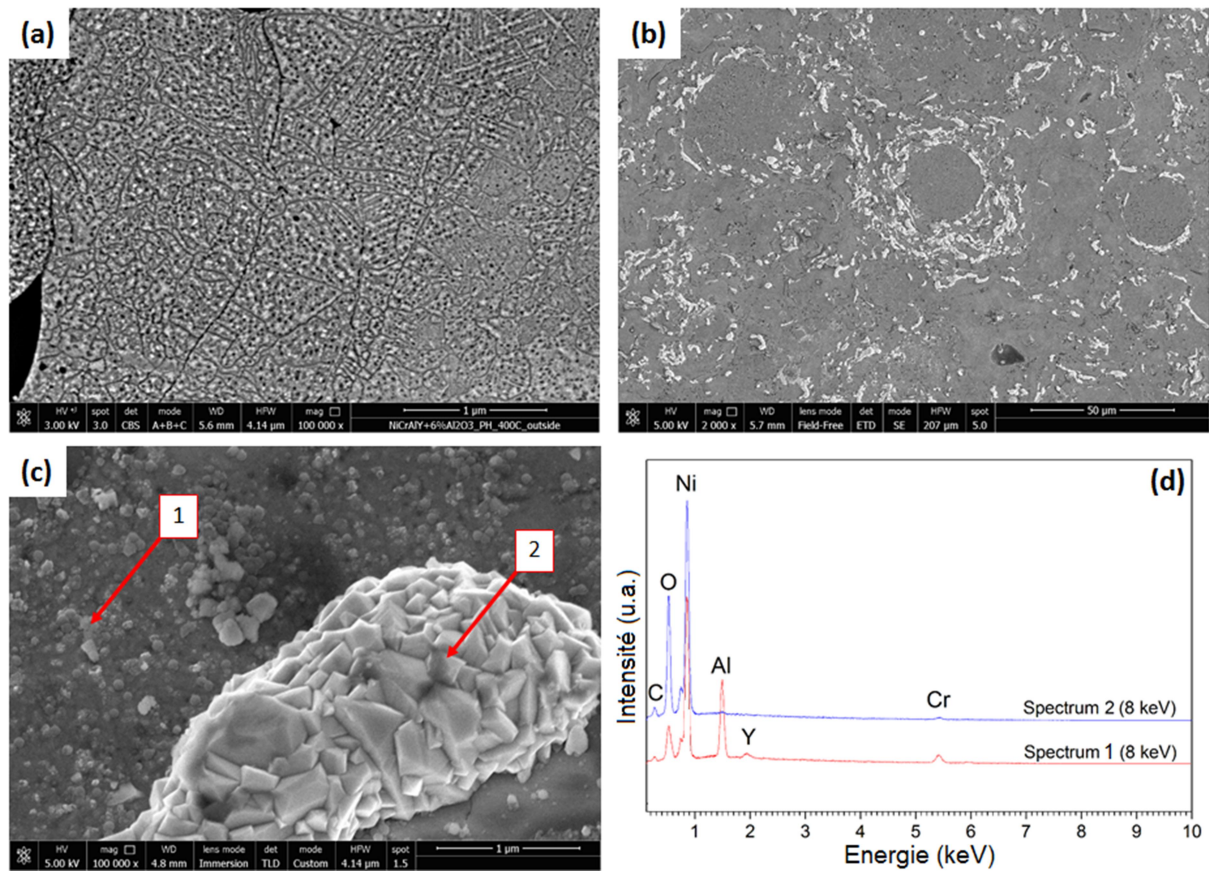


Figure 117 : Observations MEB des oxydes apparus en surface des composites suite au traitement isotherme à 400°C (a) et 700°C (b,c), et spectres EDS affiliés aux positions pointées (d)

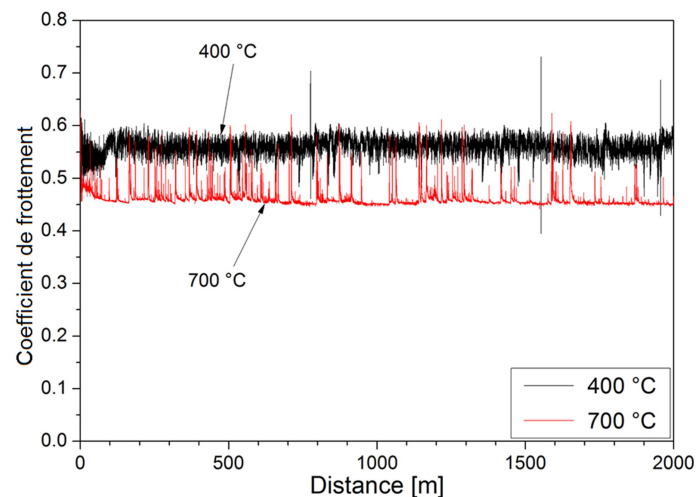


Figure 118 : Evolution du coefficient de frottement d'un revêtement composite contenant 6%_m d'alumine pour différentes températures de test tribologique (400°C et 700°C)

A haute température, l'oxydation de la matrice de NiCrAlY va par conséquent pouvoir jouer le même rôle que les particules d'alumine à température ambiante. Ainsi, à haute température, la matrice de NiCrAlY s'auto-protège contre l'adhésion. L'impact de l'ajout d'alumine devient alors marginal expliquant le nivellement des performances observé Figure 113-p.191.

Pour le NiCrAlY pur, en particulier, une telle autoprotection entraîne une diminution significative du taux d'usure de la température ambiante à 400°C, en raison du changement de mécanisme d'usure dominant, passant de l'adhésion à la tribocorrosion. Comme les dépôts composites avec un taux d'alumine suffisant sont déjà capables de se protéger par tribocorrosion à température ambiante, alors il n'y a pas de réel apport à 400°C pour ces dépôts. Leur taux d'usure va même augmenter, probablement à cause de la plus faible résistance que pourrait présenter la matrice à 400°C, aggravant alors le phénomène d'adhésion dans les zones localement découvertes. A 700°C, l'usure diminue encore. Dans un premier temps, la couche épaisse d'oxyde développée pendant la montée en température procure une meilleure protection contre l'usure adhésive. Dans un second temps, le tribofilm d'oxyde se forme probablement plus facilement à 700°C qu'à 400°C en raison de l'oxydation plus rapide des débris d'usure se formant pendant le test. De plus, le système à 700°C peut bénéficier de l'amélioration de la cohésion interlamellaire et de la précipitation de la phase β , discutées précédemment, apportant une meilleure résistance de la matrice. Ces deux phénomènes peuvent ainsi restreindre l'adhésion et la délamination.

A 400°C, un tribofilm d'oxydes recouvre la surface contraposée (Figure 119 a). La situation est par conséquent analogue à celle rencontrée par les dépôts composites à température ambiante (cf chapitre 5 - § I). Cependant on rencontre un coefficient de frottement plus faible (Figure 113), probablement lié à la diminution du phénomène d'adhésion et de solidarisation des tribofilms formés sur les surfaces en contact. A 700°C, au contraire, la trace d'usure sur le corps conjugué est globalement dépourvue de tribofilms et montre les signes d'un polissage doux et d'un rainurage irrégulier (Figure 119 b). L'absence de couche transférée peut alors être la cause de la diminution du coefficient de frottement entre 400 et 700°C (Figure 113 et Figure 118).

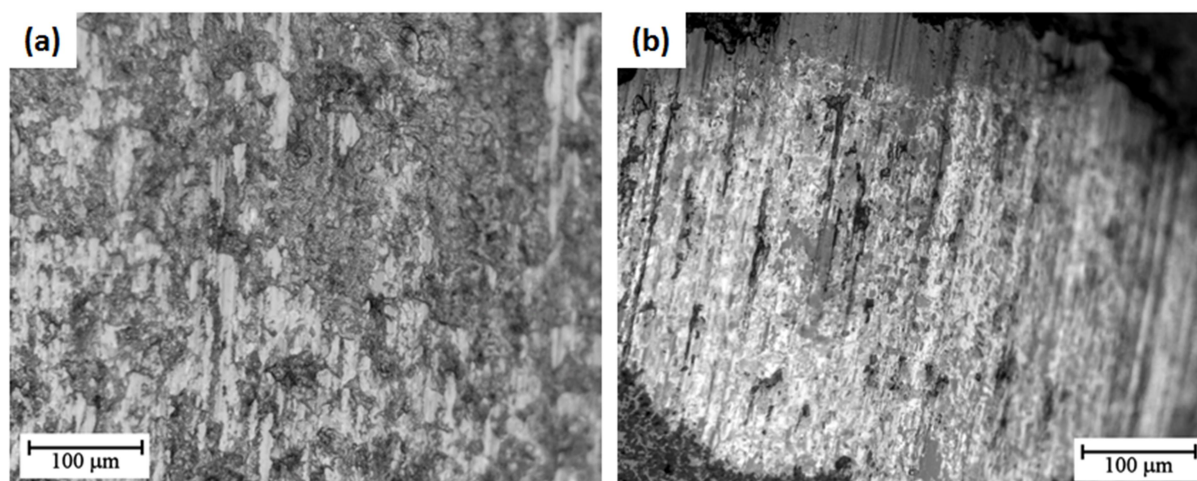


Figure 119 : Trace d'usure de la bille contraposée lors des tests tribologiques à (a) 400°C et (b) 700°C d'un revêtement composite contenant 12%_m d'alumine

III. Conclusion

Dans ce chapitre, une analyse plus approfondie de la microstructure des revêtements composites a été proposée, concernant notamment son évolution en température, ayant permis de mieux appréhender les mécanismes d'usure mis en jeu lors de l'évaluation tribologique des dépôts.

Les dépôts sont constitués de grandes lamelles de NiCrAlY entre lesquelles s'intercalent de fines particules d'alumine sphériques. D'une part, les lamelles de NiCrAlY se constituent d'une matrice de phase γ/γ' , dont la texture cristalline change selon la vitesse de refroidissement à l'impact, passant de finement colonnaire à équiaxe grossière, tandis que quelques particules infondues conservent l'aspect cellulaire de la poudre d'origine. Une faible part de phase β -NiAl est également présente. D'autre part, la projection atmosphérique entraîne une oxydation de la phase de NiCrAlY. Ces oxydes, particulièrement riches en Al et Y, privent l'alliage métallique de ses éléments les plus réactifs et sont souvent localisés le long des jonctions interlamellaires, diminuant la cohésion entre lamelles (cf chapitre 4 - § I.2).

L'ajout de particules d'alumine entraîne seulement des changements marginaux de dureté mais elle a cependant un effet majeur sur le taux d'usure en frottement non lubrifié enregistré après un test tribologique pion-disque mené à température ambiante. Ce taux d'usure décroît de plus d'un ordre de grandeur avec l'ajout d'alumine.

La couche de NiCrAlY pur souffre d'une usure par adhésion sévère : une extrusion progressive de fragments de métal par déformation plastique ou le départ de lamelles peuvent

être observés. Ce dernier cas est probablement favorisé par la formation d'oxydes fragiles le long des jonctions lamellaires mentionnée précédemment.

Dans les dépôts composites, les mécanismes d'usure changent. Le mécanisme de tribocorrosion devient majoritaire avec l'apparition mineure d'adhésion. L'extraction de quelques particules d'alumine permet de générer rapidement un tribo-film de fragments d'oxydes étalés, qui modère le contact avec la contrepièce. Le tribo-film incorpore ensuite progressivement des fragments de NiCrAlY oxydés, il devient ainsi plus épais et plus stable. L'usure progresse alors par rupture locale et délamination du tribo-film, permettant l'apparition occasionnelle d'usure par adhésion avec le métal mis à nu.

A 400°C et 700°C, les taux d'usure de tous les échantillons sont nivelés respectivement à $\approx 8.10^{-5}$ mm³/Nm et $\approx 2.10^{-5}$ mm³/Nm. Dans tous les cas, la tribocorrosion est le mécanisme d'usure dominant. De la même façon qu'à température ambiante, on observe la croissance d'un tribo-film de fragments de débris oxydés et étalés, permettant de limiter l'usure par adhésion/délamination. Dans ce cas, la tribocorrosion est cependant initiée par la couche d'oxyde préexistante couvrant la matrice de NiCrAlY et se développant lors de la mise en température. L'effet de l'ajout d'alumine devient alors non pertinent.

A 700°C, de nouveaux changements apparaissent dans la matrice de NiCrAlY, tels que la réparation des jonctions interlamellaires et la recristallisation intra-lamellaire amenant à une dispersion uniforme de précipités durs de β -NiAl sub-micrométriques. Ces deux phénomènes aident à réduire l'apparition de l'usure par adhésion dans les zones mises à jour lors de la dégradation de la couche d'oxydes. De plus, la couche d'oxydes se développant en température est plus épaisse à 700°C. Cet ensemble explique ainsi un taux d'usure plus faible à 700°C qu'à 400°C.

Conclusion générale

Au cours de cette étude, des revêtements composites céramique-métal multi-échelles ont pu être développés et notamment par un procédé innovant de projection plasma hybride. L'étude de ces revêtements et particulièrement de leur comportement tribologique à température ambiante s'est avérée concluante quant à l'amélioration de la résistance à l'usure associée à l'ajout d'un renfort céramique à l'échelle nanométrique. Cependant, l'étude étendue aux hautes températures (700°C) n'a pas été aussi probante.

Du fait de l'originalité du procédé employé, concernant aussi bien le moyen de projection (torche tri-cathode) que l'aspect hybride du système (co-projection poudre-suspension), plusieurs paramètres ont dû être étudiés avant de pouvoir réaliser les revêtements caractérisés.

Ainsi, la première partie de ce travail a été consacrée à l'analyse des spécificités de la torche TriplexPro-200 et de leur impact sur le traitement des différents intrants mis en jeu lors de la projection hybride, à savoir des poudres et des suspensions. Les trois cathodes de la torche induisent trois lobes de plasma qui sont ainsi visualisés et positionnés et leur présence est responsable d'une distribution des caractéristiques du plasma (température, enthalpie, viscosité) susceptibles d'influer sur le traitement des particules selon leur point d'injection. L'étude du comportement des poudres micrométriques et de la suspension de poudres nanométriques dans le jet plasma pour les différents points d'injection n'a pas permis de dénoter de point de traitement préférentiel, cette conclusion se limitant cependant aux paramètres de projection employés dans cette étude. Les points d'injection des différents intrants ont donc été choisis arbitrairement mais ont bien sûr été conservés identiques tout au long de ce travail.

Les autres paramètres opératoires ont alors pu être définis. La problématique de projection hybride a cependant imposé un compromis, les paramètres de projection étant bien différents entre les poudres micrométriques et les suspensions de poudres nanométriques. Les paramètres de projection initiaux ont ainsi été fixés afin d'obtenir une matrice dense et cohésive, sa construction primant sur le traitement des particules de renforts intégrés en plus faible proportion dans le revêtement. Cependant, l'étude étendue de ces paramètres de projection a permis de dégager deux types de traitement des particules nanométriques sans engager une forte dégradation de la qualité matricielle en co-projection. Les particules sub-micrométriques peuvent ainsi présenter différents aspects, particulaire ou lamellaire, dépendant principalement de la distance de projection employée. En effet une distance réduite permet un bon traitement de la suspension et un étalement convenable des particules nanométriques sur le substrat (aspect lamellaire) tandis qu'une augmentation de cette distance implique la resolidification en vol des particules présentant une faible inertie sous forme de billes avant impact (aspect

particulaire). Ces deux conditions de projection ont alors pu être exploitées par la suite pour intégrer le renfort céramique sous plusieurs aspects.

Les revêtements composites ont alors été développés. Deux méthodes d'élaboration ont été comparées, l'une employant un simple mélange des poudres micrométriques et nanométriques, l'autre employant le procédé hybride de co-projection poudre-suspension. Ce dernier a permis d'obtenir des revêtements plus cohésifs et homogènes dans lesquels la dispersion des particules de renfort est mieux maîtrisée. Le procédé de projection hybride a ainsi été privilégié pour poursuivre l'étude plus en détail.

L'influence des paramètres de projection sur les propriétés des revêtements a alors été étudiée sous plusieurs aspects. Pour commencer, différents débits relatifs de précurseurs ont été utilisés afin de faire varier la teneur en renfort incorporé dans les dépôts. Des charges d'alumine allant de 0 à 50% en masse ont ainsi pu être obtenues dans le revêtement, cependant une teneur de seulement 6%_m en alumine s'est avérée suffisante pour apporter une nette amélioration de la résistance à l'usure des dépôts à température ambiante alors qu'un apport trop important entraîne une dégradation des performances par perte de cohésion.

En outre, l'augmentation de la part de céramique incorporée a mis en évidence l'apparition de défauts de construction en forme de cône dans la microstructure. Ce type de défauts a alors été associé à l'accroche préférentielle des nanoparticules au niveau des aspérités du substrat. Cette dernière serait alors liée à la forte sensibilité de ces particules à l'écoulement du plasma, défléchies à l'approche du substrat. Les particules, entraînées par l'écoulement, n'impactent plus perpendiculairement à la surface, favorisant l'accroche sur des irrégularités de surface, ceci étant amplifié lorsque leur vitesse d'impact est réduite par l'emploi d'une distance de projection importante. L'apparition de ce type de défauts a été limitée par l'interaction directe de jets d'air comprimés avec le jet de particules projetées. Cependant, l'étude du comportement tribologique des différents dépôts a montré que la présence de défauts pouvait être un atout dans la résistance des revêtements à l'usure en favorisant la libération de l'alumine dans le troisième corps.

Finalement, les deux aspects de nanoparticules (particulaire et lamellaire) observés lors de l'établissement des paramètres de projection ont été incorporés dans les revêtements composites. Jusqu'ici, l'aspect particulaire a été favorisé. L'incorporation du renfort sous forme lamellaire n'a alors pas révélé de différences notables au niveau de la microstructure et des propriétés obtenues. Cependant, la meilleure accroche et la meilleure cohésion des particules d'alumine entre elles permettent de faciliter l'incorporation des nanoparticules dans le

composite et de prévenir plus longtemps la dégradation des dépôts fortement chargés en renfort.

La dernière partie de ce travail a finalement permis d'approfondir l'étude du comportement tribologique associé à l'amélioration de la résistance à l'usure des composites vis-à-vis de la seule matrice à température ambiante. Cette amélioration a ainsi pu être associée à un changement net de mécanisme d'usure, passant d'un endommagement par adhésion pour la matrice seule à un mécanisme de tribocorrosion dans les composites. La présence des particules de renfort dans le dépôt puis libérées dans le troisième corps permet de prévenir la pénétration de la contrepièce dans la matrice métallique plus meuble en limitant leur contact, diminuant ainsi son endommagement.

Ce travail s'est alors achevé par l'étude du comportement tribologique de ces revêtements en température, à 400°C puis 700°C. Un nivellement des propriétés de frottement et d'usure a alors été mis en évidence avec l'observation d'une diminution significative de ces deux caractéristiques avec l'augmentation de la température. Dans tous les cas, le mécanisme d'usure dominant en température reste la tribocorrosion. Comme précédemment, le développement d'un tribo-film de particules oxydées va permettre de limiter l'usure. Cependant, la croissance d'oxyde liée au traitement thermique en surface du revêtement métallique suffit à initier le tribo-film responsable de l'amélioration observée. L'incorporation d'alumine n'est plus indispensable pour initier ce tribo-film. A 700°C, des modifications microstructurales apparaissent dans la matrice. L'apparition de précipités durs de phase β et la « réparation » des jonctions interlamellaires apportent une dureté accrue à cette dernière, aidant encore à diminuer la faible part d'usure par adhésion existante lors de la rupture de la couche d'oxydes. Cet effet cumulé à une épaisseur accrue de la couche d'oxydes initiale à cette température plus élevée explique la nouvelle diminution du taux d'usure observée à 700°C.

Le procédé hybride de co-projection développé dans cette étude a donc montré son efficacité dans la réalisation de revêtements composites à base métallique renforcés par une dispersion de particules céramiques nanométriques. L'étude paramétrique a montré la possibilité de jouer sur la proportion et la forme des inclusions sans compromettre la cohérence du dépôt tandis qu'une solution a été apportée pour diminuer significativement la présence de défauts dans les revêtements développés. De plus, l'étude du comportement tribologique de ces dépôts a montré des résultats probants quant à la diminution de l'usure générée à température ambiante avec une diminution de plus d'un ordre de grandeur pour l'ajout d'une quantité de renfort nanométrique modérée. Cependant cette amélioration se perd à haute température, l'alliage de NiCrAlY se suffisant alors à lui-même pour développer une protection relativement

efficace. Dans les applications subissant un cyclage en température, l'ajout de renfort ne sera cependant pas à négliger afin de limiter l'endommagement encouru aux températures les plus basses avant d'atteindre de hautes températures de fonctionnement.

L'étude se limite cependant ici à l'amélioration de la résistance à l'usure sans impacter de manière significative sur le coefficient de frottement. Dans la poursuite de ce travail, l'incorporation d'un lubrifiant solide s'impose afin de limiter la friction induite par le contact et de s'orienter ainsi vers la réalisation de revêtements auto-lubrifiants.

Références bibliographiques

-
- [1] H. J. Mathieu, E. Bergmann, et R. Gras, *Analyse et Technologie des Surfaces – Couches minces et tribologie*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes., vol. 4. 2003.
- [2] Frêne J. et Zaïdi H., « Introduction à la tribologie », *Tech. Ing. Frott. Usure*, sept. 2011.
- [3] M. F. Ashby et D. R. H. Jones, *Matériaux – 1. Propriétés, applications et conception*, DUNOD. 2008.
- [4] D. Luo, « Selection of coatings for tribological applications », thesis, École centrale de Lyon, 2009.
- [5] P. Kapsa et M. Cartier, « Usure des contacts mécaniques Problématique et définitions », *Tech. Ing. Frott. Usure*, avr. 2001.
- [6] M. Cartier et P. Kapsa, « Usure des contacts mécaniques Manifestations de l'usure », *Tech. Ing. Frott. Usure*, oct. 2001.
- [7] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*. CRC Press, 2010.
- [8] T.S.Eyre, *Treatise on Materials Science and Technology: Wear*, vol. 13. Elsevier, 1979.
- [9] American Society for Metals, *ASM Handbook : Friction, Lubrication and Wear Technology*, vol. 18. ASM International, 1992.
- [10] Y. Fu, J. Wei, et A. W. Batchelor, « Some considerations on the mitigation of fretting damage by the application of surface-modification technologies », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 99, n° 1-3, p. 231-245, mars 2000.
- [11] A. Matthews, S. Franklin, et K. Holmberg, « Tribological coatings: contact mechanisms and selection », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 18, p. 5463, sept. 2007.
- [12] P. Kulu et T. Pihl, « Selection criteria for wear resistant powder coatings under extreme erosive wear conditions », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 11, n° 4, p. 517-522, déc. 2002.
- [13] Y. Pauleau, « Propriétés tribologiques de revêtements et couches minces anti-frottement à haute température », *Rev. Générale Therm.*, vol. 36, n° 3, p. 192-208, mars 1997.
- [14] I. M. Allam, « Solid lubricants for applications at elevated temperatures », *J. Mater. Sci.*, vol. 26, n° 15, p. 3977-3984, janv. 1991.
- [15] P. Sarrazin, A. Galerie, et J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche: une approche cinétique*. EDP Sciences, 2000.
- [16] S. Chevalier, *Traitements de Surface et Nouveaux Matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température ?*, Editions Universitaires de Dijon Sciences. 2007.
- [17] G. Beranger, A. M. Huntz, et B. Pieraggi, « Corrosion des Matériaux à Haute Température », présenté à Ecole d'Hiver du CNRS, 1985.
- [18] A. Galerie et L. Antoni, « Corrosion sèche des métaux Cas industriels : oxydation, carburation », *Tech. Ing. Corros. Vieil. Phénom. Mécanismes*, déc. 2002.
- [19] P. Ponthiaux, F. Wenger, et C. Richard, « Tribocorrosion », *Tech. Ing. Frott. Usure*, déc. 2007.
- [20] E. Lemaire et M. Le Calvar, « Evidence of tribocorrosion wear in pressurized water reactors », *Wear*, vol. 249, n° 5-6, p. 338-344, juin 2001.
- [21] J. Perret, « Modélisation de la tribocorrosion d'aciers inoxydables dans l'eau à haute pression et haute température », thesis, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010.
- [22] L. Vincent et G. Zambelli, *Matériaux et contacts: une approche tribologique*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998.

- [23] I. M. Hutchings, *Tribology: friction and wear of engineering materials*, Edward Arnold. 1992.
- [24] G. Darut, « Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions », thesis, Université de Limoges, 2010.
- [25] R. Chattopadhyay, *Surface Wear: Analysis, Treatment, and Prevention*. ASM International, 2001.
- [26] S. Hogmark, S. Jacobson, et M. Larsson, « Design and evaluation of tribological coatings », *Wear*, vol. 246, n° 1-2, p. 20-33, nov. 2000.
- [27] S. Siegmann et C. Abert, « 100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 220, p. 3-13, avr. 2013.
- [28] M. U. Schoop, « Apparatus for Spraying Molten Metal and Other Fusible Substances. », US1133507 (A), 30-mars-1915.
- [29] M. U. Schoop, « Improvements in or connected with the Coating of Surfaces with Metal, applicable also for Soldering or Uniting Metals and other Materials. », GB191005712 (A), 26-janv-1911.
- [30] M. U. Schoop, « A new process for the production of metallic coatings », *Metall. Chem. Eng.* 8, p. 404-406, 1910.
- [31] A. Proner, « Revêtements par projection thermique », *Tech. Ing. Trait. Surf. Métaux Par Voie Sèche En Milieu Fondu*, sept. 1999.
- [32] J. R. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, 2004.
- [33] P. Fauchais, A. Vardelle, et B. Dussoubs, « Quo vadis thermal spraying? », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 10, n° 1, p. 44-66, mars 2001.
- [34] K. U. Kainer, *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [35] E. Galvanetto, F. Borgioli, T. Bacci, et G. Pradelli, « Wear behaviour of iron boride coatings produced by VPS technique on carbon steels », *Wear*, vol. 260, n° 7-8, p. 825-831, avr. 2006.
- [36] M. Jones, A. J. Horlock, P. H. Shipway, D. G. McCartney, et J. V. Wood, « A comparison of the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed titanium carbide- and titanium boride-based cermet coatings », *13th Int. Conf. Wear Mater.*, vol. 251, n° 1-12, p. 1009-1016, oct. 2001.
- [37] S. Dallaire et B. Champagne, « Plasma spray synthesis of TiB₂-Fe coatings », *Thin Solid Films*, vol. 118, n° 4, p. 477-483, août 1984.
- [38] B. Formanek, L. Swadźba, et A. Maciejny, « Microstructure wear resistance and erosion resistance of plasma-sprayed boride coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 56, n° 3, p. 225-231, mars 1993.
- [39] C. Bartuli, T. Valente, et M. Tului, « Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 155, n° 2-3, p. 260-273, juin 2002.
- [40] C. Huang, B. Zhang, H. Lan, L. Du, et W. Zhang, « Friction properties of high temperature boride coating under dry air and water vapor ambiances », *Ceram. Int.*
- [41] A. Tronche, « Contribution à l'étude de dépôts durs projetés par plasma sur des substrats d'aluminium afin de leur conférer des propriétés anti-usure et certaines qualités de frottement », thesis, Université de Limoges, 1986.

- [42] Y.-L. Li et T. Ishigaki, « Incongruent vaporization of titanium carbide in thermal plasma », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 345, n° 1-2, p. 301-308, mars 2003.
- [43] R. Licheri, R. Orrù, G. Cao, A. Crippa, et R. Scholz, « Self-propagating combustion synthesis and plasma spraying deposition of TiC-Fe powders », *Ceram. Int.*, vol. 29, n° 5, p. 519-526, 2003.
- [44] G. Cliche et S. Dallaire, « Synthesis and deposition of TiC-Fe coatings by plasma spraying », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 46, n° 2, p. 199-206, juill. 1991.
- [45] H. Chen et I. . Hutchings, « Abrasive wear resistance of plasma-sprayed tungsten carbide-cobalt coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 107, n° 2-3, p. 106-114, sept. 1998.
- [46] D. Yu, T. Xinglong, L. Yuxi, et Y. Jiangao, « Drilling down for more rounded solutions using tungsten carbide », *Met. Powder Rep.*, vol. 60, n° 3, p. 50-51, mars 2005.
- [47] M. Xie, S. Zhang, et M. Li, « Comparative investigation on HVOF sprayed carbide-based coatings », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, p. 799-805, mai 2013.
- [48] M. Cartier, L. McDonnell, et E. M. Cashell, « Friction of tungsten carbide-cobalt coatings obtained by means of plasma spraying », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 48, n° 3, p. 241-248, nov. 1991.
- [49] J. Li et C. Ding, « Improvement in the properties of plasma-sprayed chromium carbide coatings using nickel-clad powders », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 130, n° 1, p. 15-19, août 2000.
- [50] M. H. Staia, T. Valente, C. Bartuli, D. B. Lewis, C. P. Constable, A. Roman, J. Lesage, D. Chicot, et G. Mesmacque, « Part II: tribological performance of Cr₃C₂-25% NiCr reactive plasma sprayed coatings deposited at different pressures », *Proc. 28th Int. Conf. Metall. Coat. Thin Films*, vol. 146-147, p. 563-570, sept. 2001.
- [51] A. Datye, S. Koneti, G. Gomes, K.-H. Wu, et H.-T. Lin, « Synthesis and characterization of aluminum oxide-boron carbide coatings by air plasma spraying », *Ceram. Int.*, vol. 36, n° 5, p. 1517-1522, juill. 2010.
- [52] C.-M. Lin, H.-L. Tsai, et C. Yang, « Effects of microstructure and properties on parameter optimization of boron carbide coatings prepared using a vacuum plasma-spraying process », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 10, p. 2673-2681, janv. 2012.
- [53] M. Tului, B. Giambi, S. Lionetti, G. Pulci, F. Sarasini, et T. Valente, « Silicon carbide based plasma sprayed coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 207, p. 182-189, août 2012.
- [54] A. Koutsomichalis et H. Badekas, « Corrosion behaviour of molybdenum plasma-spray coatings on steel », *Scr. Metall. Mater.*, vol. 29, n° 8, p. 1125-1129, oct. 1993.
- [55] « <http://www.asminternational.org/documents/17679604/17683439/AcceptedPractices5.pdf/022264f0-d9fd-4523-a189-76fb80c664b4> ». .
- [56] H. Jianjun, L. Xinjun, C. Jun, L. Ying, Q. Bing, J. Shishou, W. Xisheng, et L. Guangnan, « Vacuum annealing enhances the properties of a tungsten coating deposited on copper by atmospheric plasma spray », *J. Nucl. Mater.*, vol. 432, n° 1-3, p. 16-19, janv. 2013.
- [57] Z. Zhou, S. Song, W. Yao, G. Pintsuk, J. Linke, S. Guo, et C. Ge, « Fabrication of thick W coatings by atmospheric plasma spraying and their transient high heat loading performance », *Proc. Ninth Int. Symp. Fusion Nucl. Technol.*, vol. 85, n° 10-12, p. 1720-1723, déc. 2010.

- [58] Z. Zhou, S. Guo, S. Song, W. Yao, et C. Ge, « The development and prospect of fabrication of W based plasma facing component by atmospheric plasma spraying », *Proc. 26th Symp. Fusion Technol. SOFT-26*, vol. 86, n° 9-11, p. 1625-1629, oct. 2011.
- [59] « Pure Metal, Alloy, Clad Composite, and Blended Powders for Thermal Spray - Oerlikon Metco ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-materials/thermal-spray/metals-alloys-composites-blends/>.
- [60] K. E. Schneider, V. Belashchenko, M. Dratwinski, S. Siegmann, et A. Zagorski, *Thermal Spraying for Power Generation Components*. John Wiley & Sons, 2006.
- [61] R. Rajendran, « Gas turbine coatings – An overview », *Eng. Fail. Anal.*, vol. 26, p. 355-369, déc. 2012.
- [62] K. A. Khor, C. T. Chia, et Y. W. Gu, « Dynamic mechanical properties of plasma sprayed Ni-based alloys », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 279, n° 1-2, p. 166-171, févr. 2000.
- [63] C. B. Cameron et D. P. Ferriss, « Tribaloy Intermetallic Materials: New Wear- and Corrosion-Resistant Alloys », *Anti-Corros. Methods Mater.*, vol. 22, n° 4, p. 5-8, déc. 1975.
- [64] H. Singh, B. S. Sidhu, D. Puri, et S. Prakash, « Use of plasma spray technology for deposition of high temperature oxidation/corrosion resistant coatings – a review », *Mater. Corros.*, vol. 58, n° 2, p. 92-102, févr. 2007.
- [65] S. Das, « Study of Plasma Spray Alumina - Aluminide Composite Coating on Metals », thesis, Department of Physics, National Institute of Technology, Rourkela, India, 2007.
- [66] J. R. Davis, *Metals Handbook Desk Edition 2nd Edition*. Taylor & Francis, 1998.
- [67] S. T. Aruna, N. Balaji, J. Shedthi, et V. K. W. Grips, « Effect of critical plasma spray parameters on the microstructure, microhardness and wear and corrosion resistance of plasma sprayed alumina coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 208, p. 92-100, sept. 2012.
- [68] R. B. Heimann, *Plasma-Spray Coating: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [69] K. Sabiruddin, J. Joardar, et P. P. Bandyopadhyay, « Analysis of phase transformation in plasma sprayed alumina coatings using Rietveld refinement », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 20, p. 3248-3253, juill. 2010.
- [70] A. Ibrahim, Z. A. Hamid, et A. A. Aal, « Investigation of nanostructured and conventional alumina-titania coatings prepared by air plasma spray process », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, n° 3, p. 663-668, janv. 2010.
- [71] H. Chen, Y. Zhang, et C. Ding, « Tribological properties of nanostructured zirconia coatings deposited by plasma spraying », *Wear*, vol. 253, n° 7-8, p. 885-893, oct. 2002.
- [72] Y. Sun, B. Li, D. Yang, T. Wang, Y. Sasaki, et K. Ishii, « Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics », *Wear*, vol. 215, n° 1-2, p. 232-236, mars 1998.
- [73] R. H. J. Hannink, M. J. Murray, et H. G. Scott, « Friction and wear of partially stabilized zirconia: Basic science and practical applications », *Wear*, vol. 100, n° 1-3, p. 355-366, déc. 1984.
- [74] G. W. Stachowiak et G. B. Stachowiak, « Unlubricated friction and wear behaviour of toughened zirconia ceramics », *Wear*, vol. 132, n° 1, p. 151-171, juill. 1989.
- [75] Sun Xingwei, Li Baoshun, et Huang Liping, « Friction and wear properties of zirconia ceramics », *J. Chin. Ceram. Soc.*, vol. 24, p. 166-172, 1996.
- [76] N. Noël, « Dépôts Partiellement Nanostructurés par Projection Plasma Conventiennelle et Forte Puissance de Zircone Yttriée », thesis, Université de Limoges, 2006.

- [77] S. T. Aruna, N. Balaji, et K. S. Rajam, « Phase transformation and wear studies of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings containing various mol% of yttria », *Mater. Charact.*, vol. 62, n° 7, p. 697-705, juill. 2011.
- [78] H. Liu, J. Tao, J. Xu, Z. Chen, et Q. Gao, « Corrosion and tribological behaviors of chromium oxide coatings prepared by the glow-discharge plasma technique », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 1-2, p. 28-36, sept. 2009.
- [79] E. Sadri et F. Ashrafizadeh, « Structural characterization and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured Cr₂O₃-Ag composite coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 236, p. 91-101, déc. 2013.
- [80] D. Toma, W. Brandl, et G. Marginean, « Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 138, n° 2-3, p. 149-158, avr. 2001.
- [81] J. H. Ouyang et S. Sasaki, « Effects of different additives on microstructure and high-temperature tribological properties of plasma-sprayed Cr₂O₃ ceramic coatings », *Wear*, vol. 249, n° 1-2, p. 56-66, avr. 2001.
- [82] H. Cetinel, E. Celik, et M. I. Kusoglu, « Tribological behavior of Cr₂O₃ coatings as bearing materials », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 196, n° 1-3, p. 259-265, janv. 2008.
- [83] S. M. Forghani, M. J. Ghazali, A. Muchtar, et A. R. Daud, « Mechanical properties of plasma sprayed nanostructured TiO₂ coatings on mild steel », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 5, p. 7049-7056, juin 2014.
- [84] R. Yilmaz, A. O. Kurt, A. Demir, et Z. Tatl, « Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃-TiO₂ plasma sprayed coating », *Refereed Rep. IX Conf. Exhib. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 2-3, p. 1319-1323, 2007.
- [85] J. Colmenares-Angulo, S. Zhao, C. Young, et A. Orlov, « The effects of thermal spray technique and post-deposition treatment on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 4, p. 423-427, nov. 2009.
- [86] M. C. Bordes, M. Vicent, A. Moreno, R. Moreno, A. Borrell, M. D. Salvador, et E. Sánchez, « Microstructure and photocatalytic activity of APS coatings obtained from different TiO₂ nanopowders », *Proc. Fifth Workshop RIPT*, vol. 220, p. 179-186, avr. 2013.
- [87] F. X. Ye, T. Tsumura, K. Nakata, et A. Ohmori, « Dependence of photocatalytic activity on the compositions and photo-absorption of functional TiO₂-Fe₃O₄ coatings deposited by plasma spray », *First Int. Conf. STAC Second Int. Conf. JTMC*, vol. 148, n° 1-3, p. 154-161, févr. 2008.
- [88] K. Taube et K. Bewilogua, « Thin Films: Tribology », in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, et P. Veyssi re,  d. Oxford: Elsevier, 2001, p. 9286-9293.
- [89] S. D. Siegmann, O. C. Brandt, et N. M. Margadant, « Tribological requirements of thermally sprayed coatings for wear resistant applications », *1st Int. Therm. Spray Conf. - Therm. Spray Surf. Eng. Appl. Res.*, p. 1135-1140, 2000.
- [90] Y. Jin et Y. Yang, « Tribological behavior of various plasma-sprayed ceramic coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 88, n° 1-3, p. 248-254, janv. 1997.
- [91] A. A. Syed, « Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc », thesis, Université de Limoges.
- [92] E. A. Gallardo et R. Lewis, « Coating and treatment solutions for rolling/sliding component contacts », *17th Int. Conf. Wear Mater.*, vol. 267, n° 5-8, p. 1009-1021, juin 2009.

- [93] M. B. Karamış, K. Yıldızlı, et H. Çakırer, « Wear behaviour of Al–Mo–Ni composite coating at elevated temperature », *Wear*, vol. 258, n° 5-6, p. 744-751, févr. 2005.
- [94] M. Nelis, « Analyse du fonctionnement autolubrifiant de coussinets en bronze poreux imbibés d'huile », *Matér. Tech.*, vol. 83, n° 1-2, p. 39-44, 1995.
- [95] M. Delqué, « Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma », thesis, Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [96] A. A. Hamid, P. K. Ghosh, S. C. Jain, et S. Ray, « Influence of particle content and porosity on the wear behaviour of cast in situ Al(Mn)–Al₂O₃(MnO₂) composite », *Wear*, vol. 260, n° 4-5, p. 368-378, févr. 2006.
- [97] P. Kapsa et M. Cartier, « Usure des contacts mécaniques Éléments de tribologie », *Tech. Ing. Frott. Usure*, avr. 2001.
- [98] F. J. Gammel, D. P. Jonke, et O. Rohr, « Nanopowders - An Approach to Enhanced Surface Coatings », in *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, A. A. Voevodin, D. V. Shtansky, E. A. Levashov, et J. J. Moore, Éd. Springer Netherlands, 2004, p. 261-272.
- [99] V. P. Singh, A. Sil, et R. Jayaganthan, « A study on sliding and erosive wear behaviour of atmospheric plasma sprayed conventional and nanostructured alumina coatings », *Mater. Des.*, vol. 32, n° 2, p. 584-591, févr. 2011.
- [100] M. R. Dorfman et A. Sharma, « Challenges and Strategies for Growth of Thermal Spray Markets: The Six-Pillar Plan », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, n° 5, p. 559-563, juin 2013.
- [101] « Procédés de projection thermique à la torche à plasma d'arc soufflé à l'atmosphère ou sous atmosphère inerte ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.unilim.fr/spcts/APS-IPS-Atmospheric-Plasma.html>.
- [102] C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, et B. Pateyron, « Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 2: Zirconia Particle Treatment and Coating Formation », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 26, n° 4, p. 393-414, août 2006.
- [103] M. Gell, E. H. Jordan, Y. H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, et T. D. Xiao, « Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings », *Proc. 28th Int. Conf. Metall. Coat. Thin Films*, vol. 146-147, p. 48-54, sept. 2001.
- [104] P. Fauchais, G. Montavon, et G. Bertrand, « From Powders to Thermally Sprayed Coatings », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, n° 1-2, p. 56-80, janv. 2010.
- [105] H. Chen et C. X. Ding, « Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 150, n° 1, p. 31-36, févr. 2002.
- [106] Y. Qiao, T. E. Fischer, et A. Dent, « The effects of fuel chemistry and feedstock powder structure on the mechanical and tribological properties of HVOF thermal-sprayed WC–Co coatings with very fine structures », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 172, n° 1, p. 24-41, juill. 2003.
- [107] F. Vargas, « Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques », thesis, Université de Limoges, 2010.
- [108] N. Noël, « Dépôts partiellement nanostructures par projection plasma conventionnelle et forte puissance de zircone yttrée », thesis, Université de Limoges, 2006.
- [109] E. Eckert, « Study of electric arc behavior with superimposed flow », in *3rd and 4th Aerospace Sciences Meeting*, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
- [110] E. Pfender, J. Fincke, et R. Spores, « Entrainment of cold gas into thermal plasma jets », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 11, n° 4, p. 529-543, déc. 1991.

- [111] D. Outcalt, « Private communication », High Temperature and Plasma Laboratory, Department of Mechanical Engineering, University of Minnesota, 2005.
- [112] B. Pateyron, G. Delluc, M. F. Elchinger, et P. Fauchais, « Study of the behavior of the heat conductivity and transport properties of a single reacting system : H₂-air and H₂-Ar₂ air. Dilution effect in spraying process at atmospheric pressure », *J. High Temp. Chem. Process.*, vol. 1, p. 325-332, 1992.
- [113] J. Schein, J. Zierhut, M. Dzulko, G. Forster, et K. D. Landes, « Improved Plasma Spray Torch Stability Through Multi-Electrode Design », *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 47, n° 7, p. 498-504, nov. 2007.
- [114] R. Molz, R. McCullough, et D. Hawley, « Development of Process Maps for Coating Evaluation for High Velocity Plasma », *Therm. Spray 2007 Glob. Coat. Solut.*, p. 688-693, 2007.
- [115] M. Dzulko, G. Forster, K.D. Landes, J. Zierhut, et K. Nassenstein, « Plasma torch development », *Proceedings Int. Therm. Spray Conf. 2005*, p. 431-434, 2005.
- [116] J. Schein, M. Richter, K. D. Landes, G. Forster, J. Zierhut, et M. Dzulko, « Tomographic Investigation of Plasma Jets Produced by Multielectrode Plasma Torches », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, n° 3, p. 338-343, sept. 2008.
- [117] S. Janisson, « Etude des jets de plasma et du traitement des particules en projection plasma avec mélanges ternaires de gaz en atmosphère et température contrôlées », thesis, Université de Limoges, 1999.
- [118] G. Mauer, R. Vaßen, et D. Stöver, « Preliminary study on the TriplexPro™-200 gun for atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia », *3rd RIPT*, vol. 202, n° 18, p. 4374-4381, juin 2008.
- [119] C. DellaCorte, *NASA PS400 a new high temperature solid lubricant coating for high temperature wear applications*. National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 2009.
- [120] H. E. Sliney, « Wide temperature spectrum self-lubricating coatings prepared by plasma spraying », *Thin Solid Films*, vol. 64, n° 2, p. 211-217, déc. 1979.
- [121] C. D. Corte et H. E. Sliney, « Composition Optimization of Self-Lubricating Chromium-Carbide-Based Composite Coatings for Use to 760°C », *E Trans.*, vol. 30, n° 1, p. 77-83, 1987.
- [122] C. DellaCorte et B. J. Edmonds, « Preliminary Evaluation of Ps300: A New Self-Lubricating High Temperature Composite Coating for Use to 800°C », National Aeronautics and Space Administration, Cleveland, OH (United States). Lewis Research Center, déc. 1996.
- [123] C. Dellacorte, « The Effects of Substrate Material and Thermal Processing Atmosphere on the Strength of PS304: A High Temperature Solid Lubricant Coating », *Tribol. Trans.*, vol. 46, n° 3, p. 361-368, 2003.
- [124] K. C. Radil et C. Dellacorte, « The Effect of Journal Roughness and Foil Coatings on the Performance of Heavily Loaded Foil Air Bearings », *Tribol. Trans.*, vol. 45, n° 2, p. 199-204, 2002.
- [125] J. A. F. C. Dellacorte, « The Effect of Compositional Tailoring on the Thermal Expansion and Tribological Properties of PS300: A Solid Lubricant Composite Coating », *Tribol. Trans.*, vol. 40, p. 639-642, 1997.
- [126] L. Du, C. Huang, W. Zhang, J. Zhang, et W. Liu, « Effect of NiCr Clad BaF₂-CaF₂ Addition on Wear Performance of Plasma Sprayed Chromium Carbide-Nichrome Coating », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, n° 3, p. 551-557, mars 2010.

- [127] C. Huang, L. Du, et W. Zhang, « Effects of solid lubricant content on the microstructure and properties of NiCr/Cr₃C₂-BaF₂·CaF₂ composite coatings », *J. Alloys Compd.*, vol. 479, n° 1-2, p. 777-784, juin 2009.
- [128] C. Huang, L. Du, et W. Zhang, « Preparation and characterization of atmospheric plasma-sprayed NiCr/Cr₃C₂-BaF₂·CaF₂ composite coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 20-21, p. 3058-3065, juill. 2009.
- [129] L. Du, C. Huang, W. Zhang, T. Li, et W. Liu, « Preparation and wear performance of NiCr/Cr₃C₂-NiCr/hBN plasma sprayed composite coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, n° 12, p. 3722-3728, mars 2011.
- [130] J. Chen, G. Hou, J. Chen, Y. An, H. Zhou, X. Zhao, et J. Yang, « Composition versus friction and wear behavior of plasma sprayed WC-(W,Cr)₂C-Ni/Ag/BaF₂-CaF₂ self-lubricating composite coatings for use up to 600 °C », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, p. 584-592, nov. 2012.
- [131] J. Chen, Y. An, J. Yang, X. Zhao, F. Yan, H. Zhou, et J. Chen, « Tribological properties of adaptive NiCrAlY-Ag-Mo coatings prepared by atmospheric plasma spraying », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 235, p. 521-528, nov. 2013.
- [132] O. Tingaud, « Elaboration de dépôts à gradients de propriétés par projection plasma de suspension de particules submicroniques », thesis, Université de Limoges.
- [133] AFNOR, « Etat de surface : méthode du profil – termes, définitions et paramètres d'état de surface ». NF ISO 4287, 1998.
- [134] B08 Committee, « Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings », ASTM International, 1999.
- [135] E. Brousse, « Elaboration par projection thermique d'éléments finement structurés d'un électrolyseur à haute température pour la production d'hydrogène : procédés, structures et caractéristiques », thesis, Université de Limoges.
- [136] K. Bobzin, N. Bagcivan, et I. Petkovic, « Numerical and experimental determination of plasma temperature during air plasma spraying with a multiple cathodes torch », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 211, n° 10, p. 1620-1628, oct. 2011.
- [137] R. Etchart-Salas, « Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension : approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts », thesis, Université de Limoges, 2007.
- [138] K. Richardt, K. Bobzin, D. Sporer, T. Schläfer, et P. Fiala, « Tailor-Made Coatings for Turbine Applications Using the Triplex Pro 200 », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, n° 5-6, p. 612-616, déc. 2008.
- [139] G. Mauer, R. Vaßen, et D. Stöver, « Atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia coatings with specific porosity », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 1-2, p. 172-179, sept. 2009.
- [140] M. Karger, R. Vaßen, et D. Stöver, « Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 1, p. 16-23, oct. 2011.
- [141] H. Kaßner, R. Vaßen, et D. Stöver, « Study on instant droplet and particle stages during suspension plasma spraying (SPS) », *3rd RIPT*, vol. 202, n° 18, p. 4355-4361, juin 2008.
- [142] « Science & Vie », n° 1136, p. 52-71, mai-2012.
- [143] R. McPherson, « Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina », *J. Mater. Sci.*, vol. 8, n° 6, p. 851-858, juin 1973.

- [144] R. McPherson, « On the formation of thermally sprayed alumina coatings », *J. Mater. Sci.*, vol. 15, n° 12, p. 3141-3149, déc. 1980.
- [145] P. Fauchais, V. Rat, J.-F. Coudert, R. Etchart-Salas, et G. Montavon, « Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 18, p. 4309-4317, juin 2008.
- [146] L. Pawlowski, « Suspension and solution thermal spray coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 19, p. 2807-2829, juin 2009.
- [147] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, et N. Markocsan, « Thermal Conductivity Analysis and Lifetime Testing of Suspension Plasma-Sprayed Thermal Barrier », *Coatings*, vol. 4, n° 3, p. 630-650, août 2014.
- [148] P. Chráska, J. Dubsky, K. Neufuss, et J. Písacka, « Alumina-base plasma-sprayed materials part I: Phase stability of alumina and alumina-chromia », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 6, n° 3, p. 320-326, sept. 1997.
- [149] A. Joulia, « Contribution au développement de barrières thermiques pour la propulsion spatiale par projection plasma d'intrants liquides », thesis, Université de Limoges, 2013.
- [150] S. Gong, K. VanEvery, H. Wang, et R. W. Trice, « Microstructure and thermal properties of inflight rare-earth doped thermal barriers prepared by suspension plasma spray », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n° 5, p. 1243-1253, mai 2014.
- [151] M. Shibata, S. Kuroda, H. Murakami, M. Ode, M. Watanabe, et Y. Sakamoto, « Comparison of Microstructure and Oxidation Behavior of CoNiCrAlY Bond Coatings Prepared by Different Thermal Spray Processes », *Mater. Trans.*, vol. 47, n° 7, p. 1638-1642, 2006.
- [152] P. Richer, M. Yandouzi, L. Beauvais, et B. Jodoin, « Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 24, p. 3962-3974, sept. 2010.
- [153] K. VanEvery, M. J. M. Krane, R. W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, et J. Almer, « Column Formation in Suspension Plasma-Sprayed Coatings and Resultant Thermal Properties », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, n° 4, p. 817-828, juin 2011.
- [154] P. Poza, J. Gómez-García, et C. J. Múnez, « TEM analysis of the microstructure of thermal barrier coatings after isothermal oxidation », *Acta Mater.*, vol. 60, n° 20, p. 7197-7206, déc. 2012.
- [155] C. S. Richard, G. Béranger, J. Lu, et J. F. Flavenot, « The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 82, n° 1-2, p. 99-109, juill. 1996.
- [156] K. Fritscher, C. Leyens, et U. Schulz, « Investigation of an as-sprayed NiCoCrAlY overlay coating: A thermoanalytical approach », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 369, n° 1-2, p. 144-150, mars 2004.
- [157] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, et P. C. Patnaik, « Oxidation and crack nucleation/growth in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 197, n° 1, p. 109-115, juill. 2005.
- [158] P. Richer, M. Yandouzi, L. Beauvais, et B. Jodoin, « Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 24, p. 3962-3974, sept. 2010.

- [159] V. Higuero, F. J. Belzunce, et J. Riba, « High temperature oxidation of plasma and HVOF thermal sprayed CoNiCrAlY coatings in simulated gas turbine and furnace environments », *Surf. Eng.*, vol. 25, n° 4, p. 319-325, mai 2009.
- [160] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, D. R. Nagy, et P. C. Patnaik, « TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 12, p. 2677-2683, mars 2008.
- [161] P. Vuoristo, S. Ahmaniemi, S. Nuutinen, et T. Mäntylä, « Optimisation and Monitoring of Spray Parameters by a CCD Camera Based Imaging Thermal Spray Monitor », *Int. Therm. Spray Conf. 2001 New Surf. Millenium*, p. 727-736, 2001.
- [162] A. Loucif, « Photoelectrochemical characterisation of oxides grown on nickel base alloys in primary water of pressurized water reactor », thesis, Université de Grenoble, 2012.
- [163] M. da Cunha Belo, M. Walls, N. E. Hakiki, J. Corset, E. Picquenard, G. Sagon, et D. Noël, « Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment », *Corros. Sci.*, vol. 40, n° 2-3, p. 447-463, févr. 1998.
- [164] L. J. Oblonsky et T. M. Devine, « A surface enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel », *Corros. Sci.*, vol. 37, n° 1, p. 17-41, janv. 1995.
- [165] M. A. Laguna-Bercero, M. L. Sanjuán, et R. I. Merino, « Raman spectroscopic study of cation disorder in poly- and single crystals of the nickel aluminate spinel », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, n° 18, p. 186-217, mai 2007.
- [166] I. Abdullahi, N. Sakulchaicharoen, et J. E. Herrera, « A mechanistic study on the growth of multi-walled carbon nanotubes by methane decomposition over nickel-alumina catalyst », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 23, p. 76-82, mars 2012.

Annexes

Annexe 1 : Dosage de la teneur en renfort par fluorescence X

Les mesures de fluorescence X permettent de doser les principaux éléments constitutifs des dépôts composites réalisés au cours de cette étude, à savoir les éléments Ni, Cr, Al et Y. Afin de déterminer la quantité de renfort insérée dans les revêtements après projection, il faut alors quantifier la teneur en NiCrAlY et en Al_2O_3 de ces dépôts. Pour cela, l'aluminium apporté par le renfort céramique est dosé. Cependant, cet élément est déjà présent dans l'alliage de NiCrAlY, il faut alors dissocier le Al apporté par l'alliage du Al apporté par l'alumine.

En considérant que la projection thermique n'entraîne pas de pertes élémentaires, la proportion des différents éléments constitutifs de la poudre de l'alliage de NiCrAlY reste identique dans le dépôt. Un facteur de proportionnalité peut donc être établi, pour les éléments indépendants Ni, Cr et Y, entre les proportions dosées par fluorescence X et les proportions initiale connues de la poudre. Ce facteur est ensuite utilisé pour calculer la part de Al provenant de l'alliage métallique. Une fois cette part estimée, la quantité de Al apportée par l'alumine est retrouvée. On peut alors remonter à la teneur en Al_2O_3 présente dans le dépôt composite.

Annexe 2 : Optimisation du débit de gaz porteur pour l'injection des poudres micrométrique

Le SprayWatch nous a permis d'optimiser le débit de gaz porteur employé pour les différents paramètres de projection employés. Pour cela, nous avons effectué des mesures de vitesse et de température des particules en vol pour différents débits de gaz porteur testés. Un débit optimal assure une pénétration au cœur du plasma pour un bon traitement des particules. Ce dernier correspond donc au flux maximal de particules traitées associé aux maximums de température et de vitesse atteints par les particules [161].

La Figure 120 illustre l'évolution de la vitesse et de la température de surface des particules avec l'augmentation du débit de gaz porteur. Pour les paramètres de projection illustrés, le débit de gaz porteur est alors fixé à 7 L/min.

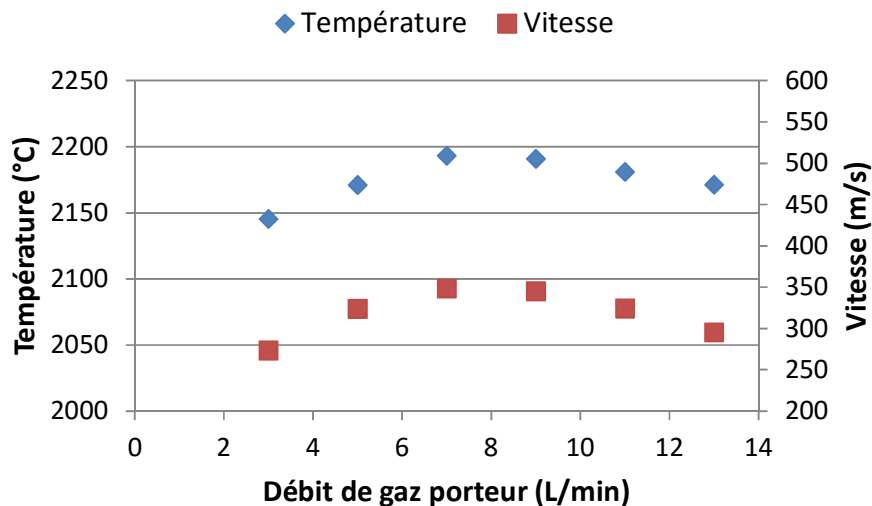


Figure 120 : Evolution des caractéristiques des particules en fonction du débit de gaz porteur utilisé pour les paramètres de projection suivant [450 A – 70 L/min d'Ar]

Annexe 3 : Nombre d'onde de quelques spectres Raman de référence

Tableau 34 : Nombre d'onde de quelques spectres Raman de référence

Composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)								Référence
NiCr ₂ O ₄	-	429	513	550-560	687	-	-	-	[162]
		430	514	585	685	-	-	-	[162]
	181	425	511	580	686	796	-	-	[162]
			512		686				[163]
NiO	-	-	-	400	532	725	910	1074	[162]
	-	-	-	-	530	-	-	-	[162]
	-	-	-	-	518	-	-	-	[162]
			497	525					[164]
								1042	[166]
Cr ₂ O ₃	302	352	528	550	610	-	-	-	[162]
	304	353	529	553	616	-	-	1398	[162]
	308	345	-	563	605	-	-	-	[162]
	307	350	524	551	610	-	-	1398	[162]
	290	352	528	547	617	-	-	-	[162]
	266	235	290	352	528	547	613		[163]
		303	351	397		530	551	609	[164]
		306	342				541	602	[164]
		300	350				540		[164]
NiAl ₂ O ₄		370	464	598	766				[165]
				508					[166]
Ni ₃ O ₂			475						[164]
Ni ₂ O ₃			475	555					[164]
FeCr ₂ O ₄	217	280	396	595		680			[162]
			500	595	631	677			[162]
NiFe ₂ O ₄			460	492	574	595	654	702	[162]
	211	333	450	486	570		667	700	[162]
Fe ₂ O ₃	225	247		299	412	500	613		[162]
	227	245	293	298	414	501	612		[162]